

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Letícia Alves da Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO
EXPANSÍVEL: EMPREGO CONJUNTO DE ÁGUA E PENTANO
COMO AGENTES DE EXPANSÃO**

Florianópolis

2006

Letícia Alves da Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO
EXPANSÍVEL: EMPREGO CONJUNTO DE ÁGUA E PENTANO
COMO AGENTES DE EXPANSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis

2006

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL: EMPREGO CONJUNTO DE ÁGUA E PENTANO COMO AGENTES DE EXPANSÃO”

Por

Letícia Alves da Costa

Dissertação de Mestrado julgada para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, área de concentração em **Polímeros**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cláudia Sayer

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof. Dr. Guilherme Barra

Aos Meus Pais Fábio e Maria Elinete
Aos Meus Irmãos Lígia e Henrique
Às Minhas Avós Ema e Mary

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer em especial a meus pais pelo exemplo de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu lutar dia após dia; além de todo o apoio, carinho e compreensão despendidos nas horas mais difíceis ao longo dessa minha jornada.

Ao meu orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, por todo apoio, ajuda, “paciência” e idéias que fizeram deste trabalho realidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMat, ao professor Alexandre Lago, coordenador do programa e a todos os professores que contribuíram na minha formação.

Ao Laboratório de Controle de Processos, pela disponibilidade dos recursos físicos do laboratório químico e pela oportunidade do desenvolvimento das atividades necessárias para a realização deste trabalho.

A todos os alunos do LCP e em especial as colegas e amigas Cristiane e Patrícia que estiveram sempre presentes e me apoiaram nos momentos mais difíceis, tornando meus dias de trabalho produtivos e descontraídos. Cristiane, quero que saibas que esta dissertação só foi possível devido a tua dedicação, apoio, idéias e ajuda, que permitiram a construção dia após dia, de cada pedacinho deste trabalho junto comigo.

Aos colegas do LCP e do Grupo de Polímeros pela experiência e pela grande ajuda em todas as horas. Valeu Odinei por todas as suas dicas, dedicação e troca de experiência, ao Rafael pela ajuda nas reações, ao Rodrigo pela grande ajuda nas reações e com o reator e ao Reinaldo pelo apoio com o sistema de controle.

Aos bolsistas Magdalena, Jairo, Francismara, Bárbara, Augusto, Tatiana, Dieizon, Elba, Renan pelas ajudas diárias com o Laboratório Químico e com os meus experimentos.

Ao meu namorado Marcos, por todo o apoio, paciência e compreensão pelas horas de ausência.

À CAPES, pela ajuda financeira.

À DEUS.

RESUMO

O poliestireno expansível, EPS, pode ser definido como uma matriz polimérica onde se encontra impregnado um agente de expansão. Esse agente de expansão é um fluido que, pelo aumento da temperatura, aumenta seu volume e força a partícula a se expandir. O EPS convencional, aquele disponível comercialmente, utiliza hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão. O emprego de novas substâncias, que poderiam atuar como promotor de expansão é uma alternativa para a redução de custo do produto final e tem sido reportado nos últimos anos. Particularmente, a diminuição da quantidade de hidrocarbonetos voláteis, através da utilização dos mesmos em conjunto com a água, apresenta-se como uma possibilidade de interesse. Este trabalho apresenta uma metodologia para a obtenção de EPS utilizando em conjunto água e pentano como agentes de expansão. Sucintamente, promoveu-se a incorporação da água e do pentano nas pérolas de poliestireno para, assim, dotá-lo da capacidade de expandir. A água foi pulverizada, ou aspergida, sobre o monômero e, pela ação do surfactante, um sistema em emulsão foi formado. O produto final foi produzido em suspensão e a reação seguiu até que as gotas do monômero fossem convertidas em pérolas sólidas contendo 13,86% do agente de expansão (água) espalhado no seu interior, onde foi então realizada a injeção de pentano na suspensão, obtendo-se incorporação efetiva de 2,45%, 2,62% e 5,94%. A temperatura de transição vítrea (T_g) do material obtido foi de 66,23° C. Os valores de massa molar média ponderal situaram-se em torno de 183.000 g/gmol, e massa molar média numérica em torno de 157.000 g/gmol. Foram também determinados o diâmetro médio e distribuição do tamanho das partículas, os quais se situaram na faixa de 991 μm a 2.362 μm , o diâmetro médio e dispersão dos diâmetros das gotas de água incorporada e a dimensão média e dispersão das células formadas após a expansão, resultando em uma razão de expansão de 3,43 vezes. O material foi obtido em ampliação de escala em reatores sem semelhança geométrica, e os resultados foram reproduzidos quanto à incorporação dos agentes de expansão e estrutura celular. O comportamento do material e as propriedades determinadas mostraram que a técnica de produção implementada foi eficaz e sugerem que o uso do conjunto de água e pentano como agentes de expansão é uma alternativa viável.

ABSTRACT

The expandable polystyrene, EPS, can be defined as a polymeric matrix where a blowing agent is incorporated. The blowing agent is a fluid that, once it has been heated, its volume is increased and forces the matrix to expand. The conventional EPS, commercially available, uses volatile hydro-carbons as expansion agent. New substances, which could act as blowing agents, are a promising alternative in reducing the final product cost and some researches have been reported in the last years. The reduction of the amount of light hydrocarbons, through the use in set with water, seems to be an interesting possibility. The experimental part of this work had the objective to study and develop a technique to obtain EPS that using water and pentane in set as blowing agent. Briefly, water and pentane were incorporated within the polystyrene beads in order to imbue them become expandable. First, water was sprayed over the monomer phase resulting in an emulsified system due to the surfactant action. The final product was obtained by suspension polymerization and the reaction was carried out until the monomer droplets were converted to solid beads containing 13.86% of small water droplets as blowing agent inside, where the injection of the pentane in the suspension was carried through, getting accomplishes incorporation of 2.45%, 2.62% and 5.94%. The glass transition temperature of the produced material (T_g) was 66.23° C. The weight average molecular weight was about 183,000 g/gmol and number average molecular weight nearly 157,000 g/gmol. The average diameter and particles distribution size were determined, which pointed out between 991 μ m and 2,362 μ m, the average diameter and diameter dispersion of the incorporated water droplets and the average dimension and dispersion of the cells formed after the expansion, resulting in an expansion ratio of 3.43 times. The material was obtained using a higher capacity, remotely controlled unit and the results of the blowing agent amounts effectively incorporated and the cellular structure were well reproduced. The material properties, the scaled-up results and the behavior during the expansion process showed that the production technique was effective and suggested that using water and pentane in set as blowing agent is a feasibly choice for expandable polystyrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Polimerização em suspensão (ARAÚJO, 1999).	14
Figura 2.2 - Reação de decomposição do peróxido de benzoíla.	22
Figura 2.3 - Esquema genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão (MACHADO, 2000).	23
Figura 2.4 - Processo de produção do poliestireno expansível (EPS).	24
Figura 2.5 - Duas formas de Emulsão: a) Óleo-em-água; b) Água-em-óleo (NEVES, 2002).	32
Figura 2.6 - Diagrama esquemático dos fenômenos envolvidos em uma emulsão (NEVES, 2002).	34
Figura 2.7 - Constituição dos resíduos gerados no Brasil (INSTITUTO DO PVC, 2000).	42
Figura 2.8 - Capacidade mundial instalada (ABRAPEX, 2005).	46
Figura 2.9 - Mercado de EPS por segmento na América Latina (ABRAPEX, 2005).	47
Figura 2.10 - Consumo do EPS em embalagens por região da América Latina (ABRAPEX, 2005).	47
Figura 2.11 - Consumo do EPS em construção civil por região da América Latina (ABRAPEX, 2005).	48
Figura 2.12 - Produção de EPS no Brasil (ABRAPEX, 2000).	48
Figura 3.1 - Equipamento para produção do material – Unidade experimental A (GONÇALVES, 2003).	52
Figura 3.2 - Detalhe do reator da Unidade experimental A (GONÇALVES, 2003).	53
Figura 3.3 - Equipamento para produção do material – Unidade experimental B (MAZZUCCO, 2001).	54
Figura 3.4 - Detalhe do reator da Unidade experimental B (MAZZUCCO, 2001).	55
Figura 3.5 - Sistema remoto de controle (MAZZUCCO, 2001).	55
Figura 3.6 - Esquema do bico de aspersão e suas dimensões em milímetros (GONÇALVES, 2003).	56
Figura 3.7 - Esquema do bico aspersor adaptado sobre a tampa do reator (GONÇALVES, 2003).	57
Figura 3.8 - Representação esquemática do equipamento Pré-Expansor.	58
Figura 3.9 - Detalhamento do esquema das chicanas do equipamento Pré-Expansor.	59

Figura 3.10 - Detalhamento do esquema das pás do equipamento Pré-Expansor.	59
Figura 3.11 - Interface para análise de fotos no Size Meter®.	64
Figura 3.12 - Viscosímetro Ubbelohde (BILLMEYER, 1984).	74
Figura 3.13 - Dependência do peso molecular com o volume de eluição em uma cromatografia de permeação em gel (LUCAS <i>et al.</i> , 2001).	76
Figura 3.14 - Procedimento experimental para determinação de surfactantes aniônicos utilizando o corante catiônico Azul de Metileno (Koga <i>et al.</i> , 1999).	80
Figura 4.1 - Distribuição do tamanho de partículas em função de diferentes percentuais de EPS adicionados.	83
Figura 4.2 - Diâmetro médio das partículas para as reações de reciclagem de EPS.	84
Figura 4.3 - Dispersão do tamanho das partículas para as reações de reciclagem de EPS.	85
Figura 4.4 - Micrografias das partículas obtidas com diferentes percentuais de EPS (a) 15,80% (b) 20,00 (c) 23,50%.	88
Figura 4.5 - Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas contadas para o material com (a) 15,80%, (b) 20,00% e (c) 23,50% de EPS.	89
Figura 4.6 - Distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de adição de estabilizante no sistema.	91
Figura 4.7 - Variação do d_{32} em função do tempo de adição do estabilizante.	91
Figura 4.8 - Esquema de equilíbrio de AOT e AM nas fases aquosa e orgânica (clorofórmio).	93
Figura 4.9 - Espectro na região do UV-vis do PVP e do AOT em água.	94
Figura 4.10 - Espectro na região do UV-vis das Reações WEPS Padrão, Rx1 e Rx2.	95
Figura 4.11 - Espectro na região do UV-vis dos reagentes AOT, PVP, AM e H ₂ O combinados.	96
Figura 4.12 - Curva de calibração da solução de reação padrão.	97
Figura 4.13 - Distribuição do tamanho de partículas para os materiais obtidos na (a) Unidade Experimental A e (b) Unidade Experimental B.	99
Figura 4.14 - Micrografia das partículas (a) Unidade Experimental A e (b) Unidade Experimental B, antes da pré-expansão.	100
Figura 4.15 - Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de contas contadas para (a) Unidade Experimental A e (b) Unidade Experimental B.	101
Figura 4.16 - Micrografia das partículas obtidas na Unidade Experimental B, após pré-expansão.	102

Figura 4.17 - Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho médio das células formadas após a pré-expansão do material para Unidade Experimental B.	102
Figura 4.18 - Cromatografia Gasosa das amostras de Reação 1, 2 e 3 e com incorporação de pentano efetiva de 2,45%, 2,62% e 5,94%, respectivamente.	104
Figura 4.19 - Micrografias das partículas, após pré-expansão, (a) do EPS com água como agente de expansão, (b) com água e 2,62% de pentano, (c) com água e 2,45% de pentano (d) do EPS disponível comercialmente.	107
Figura 4.20 - Micrografias das partículas, após pré-expansão, (a) do EPS com água como agente de expansão, (b) com água e 5,94% de pentano, (c) do EPS disponível comercialmente.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros importantes para o controle da distribuição do tamanho de partículas (YUAN <i>et al.</i> , 1991).	15
Tabela 3.1 - Métodos de análise granulométrica.	68
Tabela 3.2 - Série de peneiras utilizada nos experimentos.	72
Tabela 3.3 - Pressão utilizada na aspersão do agente expensor.	78
Tabela 3.4 - Soluções padrão dos reagentes utilizados na reação do WEPS.	79
Tabela 4.1 - Parâmetro das reações de reciclagem de EPS.	83
Tabela 4.2 - Diâmetro médio e dispersão do tamanho das partículas em função da porcentagem de EPS adicionado.	85
Tabela 4.3 - Incorporação de agente de expansão na matriz polimérica em função da porcentagem de EPS reciclado.	87
Tabela 4.4 - Diâmetro médio das gotas e dispersão do diâmetro das gotas de água na matriz polimérica.	89
Tabela 4.5 - Incorporação, diâmetro médio e dispersão do tamanho das gotas de agente de expansão.	101
Tabela 4.6 - Tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas após a pré-expansão.	102
Tabela 4.7 - Quantidades dos reagentes e pentano utilizadas nas Reações 1, 2 e 3.	105
Tabela 4.8 - Tamanho médio e dispersão do tamanho das células do EPS contendo apenas água como agente de expansão, água e pentano e o comercialmente disponível.	109
Tabela 4.9 - Razão de expansão do EPS contendo apenas água como agente de expansão, água e pentano e o comercialmente disponível.	110

LISTA DE SÍMBOLOS

d_{32}	Diâmetro médio de Sauter
d_{10}	Diâmetro linear médio
d_{43}	Média volumétrica dos diâmetros
d	Diâmetro das gotas da fase dispersa
D_i	Diâmetro da partícula i
$\overline{D_i}$	Média dos diâmetros entre a peneira de retidos e a imediatamente superior da série
D_n, D_m, D_{n+m}	Cadeias poliméricas inativas de tamanho $n, m, n+m$, respectivamente
f	Fator de eficiência do iniciador
I	Molécula do iniciador
$k_d, k_{iq}, k_{it}, k_p, k_{td}, k_{tc}, k_{trm}$	Constantes das taxas das reações de decomposição do iniciador, iniciação química, iniciação térmica, propagação, terminação por desproporcionamento, terminação por combinação e terminação por transferência de cadeia ao monômero, respectivamente.
K	Constante de Boltzman
MW_n	Massa molar média numérica
MW_w	Massa molar média ponderal
$NaCl$	Cloreto de sódio
Na^+	Íon sódio
$P_1 \cdot, P_n \cdot, P_m \cdot$	Cadeias poliméricas ativas de tamanho $1, n, m$, respectivamente
$R \cdot$	Radical formado
S_i	Área superficial da partícula i
T_g	Temperatura de transição vítrea
T	Temperatura
t	Tempo
U_s	Velocidade de formação de creme
$??$	Diferença entre as densidades das fases dispersa e contínua
μ	Viscosidade da fase contínua

\bar{s}	Desvio padrão adimensional ou dispersão
$\sum f_i$	Fração mássica da amostra retida na peneira i

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRAPEX	Associação Brasileira do Poliestireno Expansível
ABS	<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i> , copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno
AOT	Bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BPO	<i>Benzoyl Peroxide</i> , peróxido de di-benzoíla
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CEPIS	Centro Pan-Americano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , calorimetria diferencial de varredura
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas
EPS	<i>Expandable Polystyrene</i> , poliestireno expansível
GPSS	<i>General Purpose Polystyrene</i> , poliestireno de propósito geral
HLB	<i>Hidrophile-Lipophile Balance</i> , balanço hidrofílico-lipofílico
HIPS	<i>High Impact Polystyrene</i> , poliestireno de alto impacto
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , união internacional para a química pura e aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	<i>Methyl Methacrylate</i> , metacrilato de metila
O/W	Emulsão do tipo óleo em água (<i>Oil in Water</i>)
PD	Índice de Polidispersidade
PE	<i>Polyethylene</i> , polietileno
PET	<i>Polyethylene Terephthalate</i> , poli (etileno tereftalato)
PIP	Ponto de Identificação de Partícula
PS	<i>Polystyrene</i> , poliestireno
PVA	<i>Poly(Vinyl Alcohol)</i> , poli(álcool vinílico)
PVC	<i>Polyvinyl Chloride</i> , poli(cloreto de vinila)
PVP	<i>Polyvinylpyrrolidone</i> , poli(vinil pirrolidona)
SAN	<i>Styrene Acrylonitrile</i> , copolímero estireno acrilonitrila
SBR	<i>Styrene-Butadiene Rubber</i> , copolímero estireno butadieno

TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> , análise termogravimétrica
WEPS	<i>Water Expandable Polystyrene</i>
W/O	Emulsão do tipo água em óleo (<i>Water in Oil</i>)

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	3
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO II	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 POLÍMEROS E A POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO	5
2.2 CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES	7
2.2.1 MECANISMO DE REAÇÃO.....	7
2.3 FENÔMENOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO RELACIONADAS À DIFUSÃO.....	11
2.3.1 EFEITO GAIOLA (CAGE EFFECT).....	11
2.3.2 EFEITO GEL (GEL EFFECT).....	12
2.3.3 EFEITO VÍTREO (GLASS EFFECT)	13
2.4 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	14
2.5 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE GOTAS EM SISTEMAS EM SUSPENSÃO	18
2.5.1 COALESCÊNCIA.....	19
2.5.2 QUEBRAMENTO.....	20
2.6 INICIADORES	21
2.7 PRODUÇÃO E EXPANSÃO DO EPS CONVENCIONAL	22
2.8 PRODUÇÃO E EXPANSÃO DO EPS UTILIZANDO AGENTES DE EXPANSÃO ALTERNATIVOS.....	25
2.9 EMULSÕES E SURFACTANTES.....	32
2.9.1 EMULSÕES	32
2.9.2 SURFACTANTES.....	35
2.9.3 ESTABILIDADE DE UMA EMULSÃO	36
2.9.3.1 NATUREZA DO FILME INTERFACIAL.....	37
2.9.3.2 A EXISTÊNCIA DE UMA BARREIRA ELÉTRICA OU ESTÉRICA	37
2.9.3.3 VISCOSIDADE DA FASE CONTÍNUA.....	38
2.9.3.4 A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA (DTP).....	38

2.9.3.5 A RAZÃO ENTRE O VOLUME DAS FASES.....	39
2.9.3.6 TEMPERATURA.....	39
2.9.3.7 AS DENSIDADES DAS DUAS FASES	39
2.9.3.8 A PRESENÇA DE ELETRÓLITOS	39
2.9.4 EFEITO DO SURFACTANTE NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES	40
2.10 O POLIESTIRENO E SUA CADEIA DE RECICLAGEM	42
2.10.1 INTRODUÇÃO	42
2.10.2 RECICLAGEM/REAPROVEITAMENTO DO EPS	43
2.11 MERCADO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	46
2.11.1 INTRODUÇÃO	46
CAPÍTULO III.....	49
MATERIAL E MÉTODOS	49
3.1 INTRODUÇÃO	49
3.2 REAGENTES.....	50
3.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS	51
3.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL A	51
3.3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL B	53
3.4 EQUIPAMENTO DE ASPERSÃO.....	56
3.5 SISTEMA PARA PRÉ-EXPANSÃO.....	57
3.6 OBTENÇÃO E PRÉ-EXPANSÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL.....	60
3.6.1 UTILIZANDO ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO (WEPS)	60
3.6.2 UTILIZANDO EM CONJUNTO A ÁGUA E PENTANO COMO AGENTES DE EXPANSÃO.....	61
3.6.3 PRÉ-EXPANSÃO DO MATERIAL PRODUZIDO.....	62
3.7 CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL PRODUZIDO	62
3.7.1 MORFOLOGIA	62
3.7.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	63
3.7.1.2 PROGRAMA SIZE METER®	63
3.7.2 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGENTES DE EXPANSÃO INCORPORADOS	65
3.7.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA E GRAVIMETRIA EM ESTUFA À VÁCUO	65
3.7.2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA	66
3.7.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	67
3.7.3.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS - DTP	67

3.7.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA - DSC.....	72
3.7.5 MASSA MOLAR.....	73
3.7.5.1 MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL - VISCOSIMETRIA.....	73
3.7.5.2 MASSA MOLAR NUMÉRICA MÉDIA – CROMATOGRAFIA POR PERMEACÃO DE GEL (GPC).....	75
3.8 DETERMINAÇÃO DO SURFACTANTE ANIÔNICO AOT	78
CAPÍTULO IV	81
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
4.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE EPS NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	82
4.1.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP).....	82
4.1.2 INCORPORAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR ÁGUA	86
4.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ADIÇÃO DE ESTABILIZANTE NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	90
4.2.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP).....	90
4.3 INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO SURFACTANTE NA FASE ORGÂNICA NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	92
4.3.1 INCORPORAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR ÁGUA	92
4.3.1.1 REAÇÃO ENTRE O AOT E AZUL DE METILENO.....	93
4.3.1.2 ESPECTROFOTOMETRIA DOS REAGENTES ENVOLVIDOS NA REAÇÃO DO WEPS .	94
4.3.1.3 CONCENTRAÇÃO DO AOT PRESENTE NAS REAÇÕES DE WEPS ANALISADAS....	97
4.4 OBTENÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL UTILIZANDO ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO – AUMENTO DE ESCALA DO REATOR DE POLIMERIZAÇÃO.....	98
4.5 INCORPORAÇÃO DE PENTANO	103
4.6 COMPARAÇÃO ENTRE O EPS CONVENCIONAL X EPS COM ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO X EPS COM ÁGUA E PENTANO COMO AGENTES DE EXPANSÃO.....	106
CAPÍTULO V	111
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	111
REFERÊNCIAS.....	114
ANEXOS.....	124

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O poliestireno expansível (EPS), objeto de estudo deste trabalho, é um dos polímeros com maior e constante crescimento no mercado devido a suas aplicações se estenderem em diversas áreas, como: embalagens para equipamentos eletro-eletrônicos, utilidades domésticas como conservadoras térmicas e bandejas para acondicionamento de alimentos, na construção civil como isolantes acústicos, térmicos e blocos para confecção de pisos e lajes e, até mesmo, construção de paredes inteiriças, que recebem posterior acabamento com cimento.

O EPS consiste em um polímero obtido por polimerização de adição via radicais livres do estireno. Esta polimerização é conduzida normalmente em suspensão, obtendo-se partículas esféricas com uma ampla faixa de tamanhos (geralmente entre 0,1 e 3,0 mm). Para a obtenção da característica de expansibilidade, deve-se incorporar um agente de expansão à matriz polimérica, fazendo com que a mesma tenha sua massa específica reduzida muitas vezes.

Os agentes de expansão, também conhecidos como agentes de formação de espumas, são substâncias capazes de vaporizar-se no interior de uma matriz polimérica quando esta for aquecida acima da sua T_g (temperatura de transição vítrea). Estes são normalmente classificados em agentes de expansão químico ou físico (CREVECOEUR, 1997).

Os agentes de expansão químicos liberam gases como resultado de uma decomposição térmica ou reações com outros componentes da mistura polimérica. Alguns exemplos são sais inorgânicos como carbonato de amônio ou de metal alcalino e compostos orgânicos como azo- e diazo- compostos.

Os agentes de expansão físicos, por sua vez, produzem vapor como resultado da mudança de estado (evaporação) com a elevação da temperatura ou diminuição da pressão. Muitos agentes de expansão físicos têm sido estudados na produção de EPS, cada um com característica particular. Os principais deles são os hidrocarbonetos voláteis com 3 à 7 carbonos na cadeia como: o terc-pentano, que é retido bem pela matriz de poliestireno,

gerando peças com baixa densidade e estrutura extremamente pequena; o iso-pentano que possui melhor interação com a matriz de PS devido à sua estrutura, além de formar uma estrutura com melhores características quando comparado ao propano, butano, n-pentano; o hexano e o heptano que também são utilizados na produção de EPS com baixa densidade.

Segundo Neves (2002), os agentes expansores solúveis na matriz de poliestireno, agem como plastificante e redutor da temperatura de transição vítrea, facilitando a expansão. A desvantagem é que os compostos orgânicos voláteis, principalmente os de baixo peso molecular como o pentano, possuem alta inflamabilidade. Durante o estágio de armazenamento, e principalmente, durante as etapas de expansão e maturação, grande parte dos agentes de expansão escapa para fora das partículas de EPS, gerando ambientes saturados nos silos e locais fechados, além de boa parte ser lançada na atmosfera. A alta instabilidade destes agentes gera sérios riscos de explosões e incêndios, tanto nos silos e ambientes saturados, como nos reatores de polimerização, tornando necessária uma série de medidas e equipamentos de segurança que acabam onerando o processo. Por conta desta característica, os seguros contra incêndio das empresas que trabalham com agentes expansores voláteis têm valores altíssimos, elevando de forma representativa os custos de produção.

Além disso, compostos orgânicos voláteis, sofrem foto-oxidação pelos raios solares dando origem a ozônio O_3 e CO_2 na baixa atmosfera (CREVECOEUR *et al.*, 1999). Estudos extensivos têm demonstrado que ozônio presente na baixa atmosfera representa um agente irritante para os pulmões e uma fitotoxina suspeita de causar o declínio das florestas norte-americanas e européias; e o CO_2 contribui para o aumento do efeito estufa, o que tem trazido preocupações reais.

Segundo dados da ABRAPEX (2005), estima-se que a capacidade de produção global de EPS instalada seja de 5,2 milhões de toneladas/ano, resultando na emissão de aproximadamente 260.000 toneladas/ano de hidrocarbonetos voláteis para a atmosfera. Já existem sistemas capazes de recuperar estes vapores, porém o custo dos equipamentos necessários torna inviável sua implantação, uma vez que a transformação do EPS é feita de forma descentralizada e em pequenas escalas.

1.1 OBJETIVOS

Tendo em vista os problemas apontados para o uso de hidrocarbonetos voláteis como agentes de expansão para o EPS, principalmente os riscos de incêndio, diversas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de desenvolver novos agentes de expansão que eliminem ou minimizem esses problemas.

A substituição ou diminuição da quantidade dos hidrocarbonetos voláteis pela água tem sido pesquisada nos últimos anos. A água apresenta diversas vantagens por se tratar de uma matéria-prima não tóxica, de fácil manipulação, abundante e de baixo custo. Tal substituição ou incorporação da água como agente de expansão, acarretaria na redução do custo das matérias-primas bem como redução dos gastos com seguro decorrentes do uso do exclusivo dos hidrocarbonetos voláteis.

A incorporação de água no interior de partículas de EPS é documentada desde o final da década de 1990, apesar de poucos autores terem conseguido bons resultados na total ausência de hidrocarbonetos voláteis. Trabalhos na literatura como o de Berghmans *et al.*, 2000; Wittenberg *et al.*, 1992; Lausberg *et al.*, 2003; Datko *et al.*, 2003 e Gluck *et al.*, 2001, tratam da produção do EPS utilizando em conjunto água e hidrocarbonetos voláteis como agentes de expansão, mas há uma lacuna a respeito das características de expansão e estudos comparativos com o EPS convencional.

1.1.1 OBJETIVO PRINCIPAL

- Estudo e desenvolvimento de uma metodologia de produção do EPS utilizando em conjunto água e pentano como agentes de expansão.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Proceder a expansão do polímero obtido da mesma maneira em que é realizada industrialmente;

- Comparar as características de expansão do EPS convencional, do EPS contendo apenas água e do EPS contendo água e pentano como agentes de expansão;
- Reciclagem do EPS através da incorporação de partículas de PS com tamanho inferior a 400 μm ;
- Produzir e modificar o material proposto para que suas características se aproximassem daquelas do EPS convencional.

Para facilitar a compreensão, este trabalho foi dividido em quatro capítulos. O Capítulo I traz a Introdução. No Capítulo II é apresentada a Revisão Bibliográfica com os principais fundamentos teóricos necessários ao desenvolvimento deste trabalho e a descrição do estado da arte disponível na literatura sobre os métodos de obtenção do EPS, bem como as variáveis envolvidas. No Capítulo III são descritos os materiais e a metodologia utilizada, enquanto que no Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos. No Capítulo V estão relatadas as conclusões, bem como sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS E A POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

Por reações de polimerização entendem-se as reações em que substâncias simples, chamadas monômeros, reagem entre si, combinando-se e formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica. Os produtos dessas reações são conhecidos como polímeros. O número de vezes que a unidade básica se repete na molécula do polímero representa seu grau de polimerização. Entretanto, ao contrário do que ocorre com a grande maioria das substâncias, os polímeros se constituem de moléculas com massas molares variadas e distribuídas em torno de um valor médio. Assim, também o grau de polimerização é um valor médio.

A massa molar dos polímeros depende das condições de polimerização e, em muitos casos, define a aplicação do produto obtido. Através do processo utilizado na obtenção do material polimérico e da variação de parâmetros reacionais é possível obter cadeias com massas molares diferentes. Isso se torna importante na medida em que existe uma faixa ótima de valores de massas molares na qual uma dada propriedade se comporta de maneira ótima, numa determinada aplicação. Convém ressaltar que são utilizados comumente dois valores médios para descrever a massa molar de polímeros: a massa molar média ponderal (MW_w) e a massa molar média numérica (MW_n). A MW_w é obtida pela média ponderal da massa molar das cadeias poliméricas, enquanto MW_n é obtida pela média aritmética simples. A relação entre a massa molar média ponderal e a numérica fornece o índice de polidispersão (PD), e é uma medida do espalhamento da curva de distribuição de massas molares.

Os trabalhos de Bishop (1971) e Villalobos (1989) resumizam as primeiras experiências relativas ao isolamento do estireno bem como os primeiros estudos sobre a polimerização do estireno.

A primeira referência ao trabalho com o estireno pode ser atribuída ao *storax gum*, que era obtida de uma árvore. Se destilada em água, essa goma gerava um material oleoso de odor desagradável e que continha, em sua composição, a mesma razão entre carbono e hidrogênio apresentada pelo benzeno. É comum, no entanto, creditar a Bonastre o primeiro isolamento do monômero de estireno em 1831 (BISHOP, 1971).

O estudo da polimerização iniciou com E. Simon em 1839, que divulgou seus experimentos em que o monômero de estireno foi transformado em um material que apresentava um maior ordenamento. Esse material foi interpretado por ele como sendo um *styrol oxide*. As reações eram conduzidas com contato de ar e por aquecimento.

Outros investigadores como: D'Arcet (1837), G.J. Mulder (1839), G.H. Gerhardt (1841) e A. Glenard e C.H. Boudault (1844) conseguiram isolar o estireno a partir de vários ingredientes como cânfora, *cassia oil* e de uma resina conhecida como “sangue de dragão”.

Em 1845, dois químicos ingleses, Hoffman e Blyth, aqueceram estireno em tubos selados de vidro até 200°C e obtiveram um material sólido, o qual chamaram de metaestireno.

F. E. Matthews, patenteou um método de polimerização do estireno por processos térmicos e catalíticos, que geravam uma substância útil na produção de artefatos feitos primeiramente em madeira, borracha e vidro. O trabalho de Stobbe e Posnjak, medindo viscosidades relativas num aparato de Ostwald, reporta os primeiros usos de peróxidos, em 1914.

Devido ao estireno ser altamente reativo, as operações de estocagem, refino e purificação eram, na época, muito difícil. Em 1922, Moureau e Dufraisse descobriram que derivados de aminas aromáticas e fenóis retardavam a polimerização do estireno. Essa descoberta possibilitou o aumento da quantidade do estireno disponível no mercado.

O químico americano Staudinger contribuiu significativamente para a pesquisa fundamental sobre a polimerização em seus estudos de monômeros de estireno e das ligações das cadeias vinílicas. Atribui-se a ele o nome de poliestireno, aos produtos dessas reações em cadeia e a química básica de compostos vinílicos.

Do início dos anos 20, até meados da década de 30, ainda não se conseguia produzir peças de poliestireno com a resistência mecânica desejada: após uma semana ou duas de uso, as peças apresentavam pequenas rachaduras e podiam ser quebradas com pouca pressão. Em 1937, a Dow Chemical Company, introduziu um poliestireno de uso doméstico chamado Styron. Era utilizado o mesmo processo de pirólise catalítica, mas, devido às inovações nos

processos de destilação e à possibilidade de uso de inibidores, o produto obtido era passível de ser comercializado. A Monsanto Chemical Company e a Bakelite Company seguiram o mesmo caminho suprindo o mercado de plásticos com poliestireno. Contudo, em 1938, apenas eram produzidos cerca de 90.000 kg de poliestireno/ano.

O grande impulso para a produção aconteceu devido ao aumento de demanda durante a Segunda Guerra Mundial, atingindo a cifra de 23 mil toneladas/ano, um aumento de aproximadamente 250 vezes.

O poliestireno expansível tem origem relativamente recente e a detentora da tecnologia era a empresa alemã BASF. Ele foi primeiramente produzido na Grã-Bretanha em 1943 e foi introduzido na América pela Koppers Company Ltda. em 1954. Com efeito, todos os produtores nessa época, tinham sua tecnologia licenciada da empresa alemã *Badische Anilin und Soda Fabrik* – BASF. Desde então, o processo original de produção mudou muito pouco durante seus aproximadamente 60 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas.

2.2 CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Considerando-se que a reação de formação do poliestireno será o foco deste estudo, o esquema básico para a polimerização deste produto via radicais livres será apresentado a seguir.

2.2.1 MECANISMO DE REAÇÃO

A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica o poliestireno como um polímero de adição que apresenta crescimento em cadeia (GONÇALVES, 2003). As reações

de polimerização por adição são, na grande maioria, reações em cadeia apresentando basicamente três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, as quais serão apresentadas detalhadamente a seguir pelas Equações 2.1 a 2.6.

A primeira etapa do mecanismo reacional, a qual recebe o nome de Iniciação Química, consiste em duas reações, onde a primeira envolve a dissociação homolítica de uma molécula de iniciador em um par de radicais ativos (Equação 2.1).



Enquanto que a segunda etapa, (Equação 2.2), envolve a adição do radical ativo, produzido a molécula de monômero, levando à formação de um radical primário.



Onde:

k_d : Constante da taxa de dissociação;

k_i : Constante da taxa de iniciação química;

I : Molécula iniciador;

M : Molécula de monômero;

$R \bullet$: Radical ativo;

$P_1 \bullet$: Espécie iniciadora de cadeia.

A iniciação também pode se dar somente pela ação de calor (iniciação térmica). Neste caso, tem-se a geração do radical ativo no monômero (Equação 2.3).

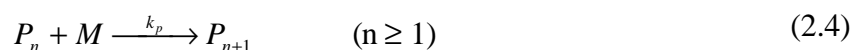


Onde:

k_{it} : Constante da taxa de iniciação térmica.

Porém, no caso da polimerização do estireno, o mecanismo da iniciação térmica é desprezível para temperaturas do meio reacional inferior a 100°C.

A seguir, na etapa de propagação, o crescimento da espécie iniciadora da cadeia (P_1), ocorre através de adições sucessivas de uma nova molécula de monômero ao radical formado na etapa anterior (Equação 2.4).



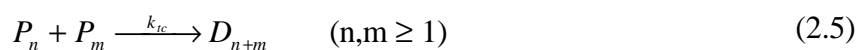
Onde:

k_p : Constante da taxa de propagação;

P_n e P_{n+1} : Polímero vivo com respectivamente; n ou $n+1$ unidades de repetição em sua cadeia.

Durante a etapa de propagação, para cada uma das reações que ocorrem simultaneamente, associa-se uma taxa de reação diferente, pois macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia apresentam diferentes reatividades. Porém, constata-se que todas convergem rapidamente a um mesmo valor k_p , à medida que o tamanho das cadeias cresce (ODIAN, 1991).

No entanto, em determinado momento, o crescimento da cadeia polimérica é interrompido (Terminação), devido ao desaparecimento do centro ativo (radical), que pode ocorrer de várias maneiras, por combinação (Equação 2.5) ou por desproporcionamento como mostra a Equação 2.6.





Onde:

P_n, P_m : Cadeias poliméricas ativas de tamanho n e m, respectivamente;

D_n, D_m e D_{m+n} : cadeia polimérica inativa de tamanho n, m e n+m, respectivamente;

k_{tc} : Constante da taxa de terminação por combinação;

k_{td} : Constante da taxa de terminação por desproporcionamento.

Em alguns sistemas, como nas reações de polimerização do metacrilato de metila e do cloreto de vinila, a terminação ocorre preferencialmente por desproporcionamento, onde um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que se tornam uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos. Já no caso do estireno a terminação por combinação é predominante, na qual dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero. A terminação por combinação é uma reação típica dos estirênicos.

Ainda com relação às reações de polimerização conduzidas em suspensão, cabe ressaltar que a cinética da reação é semelhante à polimerização em massa. Neste caso, considera-se que cada gota de monômero em suspensão se comporta como um mini reator em massa. Assim, o comportamento global do reator será o somatório do comportamento de cada gotícula em suspensão (BILLMEYER, 1984; MANO, 1985 e MACHADO & BOLZAN, 1998).

É importante salientar que para a polimerização em suspensão do estireno as taxas de reação descritas anteriormente estão sujeitas, em algum momento, a limitações relacionadas à difusão das espécies químicas no meio e, portanto, estas devem ser consideradas no desenvolvimento de modelos cinéticos.

A seguir, serão apresentados os principais fenômenos cinéticos que podem ocorrer em reações de polimerização. Estes fenômenos afetam principalmente as taxas de terminação e

propagação, exercendo desta forma influência direta sobre a conversão de monômero, além de influenciar a curva de distribuição de massas moleculares, afetando a qualidade do produto final.

2.3 FENÔMENOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO RELACIONADAS À DIFUSÃO

2.3.1 EFEITO GAIOLA (*CAGE EFFECT*)

Esse efeito diz respeito diretamente à eficiência do iniciador utilizado em uma reação de polimerização. Neste caso, ao se realizar um balanço de massa para a quantidade de iniciador que se decompõe ao longo de uma polimerização e ao se comparar com a quantidade que efetivamente iniciou as cadeias poliméricas, verifica-se que o iniciador apresentou um desempenho ineficiente. O desperdício do iniciador se deve às reações de decomposição induzida, onde ocorre transferência de cadeia para o iniciador devido ao ataque às moléculas do mesmo por radicais em propagação (ODIAN, 1991).

Imediatamente após se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos (radicais primários) que, por alguns instantes, antes de se difundirem, separadamente, encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar, formando novamente a molécula de iniciador que os originou, ou estes podem se decompor em radicais secundários capazes de reagir entre si, formando uma espécie estável incapaz de originar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, esses radicais primários podem reagir e iniciar uma nova molécula de polímero, reagindo com uma molécula de monômero, ou apenas se difundirem para fora da gaiola.

Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com uma molécula de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, ou ainda reagir com um radical primário, também desativando ambos.

Após ter difundido para fora da gaiola, à probabilidade do radical formar uma nova cadeia polimérica é maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que o desativem, devido a enorme quantidade de moléculas de monômero fente a qualquer outra espécie (GONÇALVES, 2003).

2.3.2 EFEITO GEL (*GEL EFFECT*)

Em polimerizações homogêneas onde o produto polimérico é solúvel no seu próprio monômero (polimerização em massa) ou em um solvente (polimerização em solução), o aumento da viscosidade da mistura reacional pode prejudicar a terminação dos radicais livres intermediários, tornando essa reação uma etapa controlada pela difusão molecular (HUANG & LEE, 1989).

Este efeito ocorre porque durante a reação há um aumento de viscosidade do meio reacional, provocando a redução da mobilidade das macro cadeias em crescimento, o que reduz a taxa de terminação.

Segundo Chui *et al.* (1983) e Benson *et al.* (1959), o processo de terminação é constituído de três etapas. Na primeira etapa, dois radicais poliméricos separados no espaço, se movem um em direção ao outro por difusão translacional. Depois, através de um processo de orientação conformacional, denominado difusão segmental, as extremidades das cadeias se aproximam para então reagirem e formarem uma molécula de polímero morto. Na fase inicial da reação, a baixas conversões, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química, que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento.

Porém, à medida que a reação prossegue, os radicais poliméricos presentes no meio reacional aumentam, tanto em número quanto em tamanho, provocando o aumento da viscosidade, dificultando o processo de difusão translacional, que neste momento, passa a controlar o processo de terminação.

Tais limitações difusionais resultam no aumento da concentração de radicais livres e conseqüentemente, no aumento da taxa de polimerização e de liberação de calor. Este fenômeno é então conhecido por efeito gel, ou efeito Trommsdorff, ou ainda efeito Norris-Smith.

Portanto, para não incorrer em erros grosseiros, torna-se necessário incluir nos modelos matemáticos que descrevem os sistemas de polimerização do estireno, o decréscimo da taxa de terminação devido ao efeito gel. Atualmente, podem ser encontradas na literatura inúmeras correlações matemáticas para descrever este efeito (GONÇALVES, 2003).

2.3.3 EFEITO VÍTREO (*GLASS EFFECT*)

Em polimerizações cuja temperatura do meio esteja abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, existe a probabilidade da ocorrência do chamado efeito vítreo (*Glass Effect*).

Com o aumento da conversão observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*Glassy State*). Neste momento, devido ao fato das cadeias poliméricas estarem emaranhadas, a mobilidade das moléculas de monômero e de radicais poliméricos torna-se prejudicada e a taxa de propagação diminui acentuadamente (MARTEN e HAMIELEC, 1982 e TEFERA *et al.*, 1996). Conseqüentemente, as cadeias ainda ativas passam a sofrer terminação por difusão reacional, também conhecida por terminação residual, sendo que neste caso os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

2.4 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Em um típico sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros relativamente insolúveis na água, contendo iniciadores solúveis em óleo (ou seja, a reação de iniciação ocorre na fase orgânica), são dispersos na fase aquosa contínua pela combinação de forte agitação e o uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes) (YUAN *et al.*, 1991).

Enquanto as condições de agitação mecânica são mantidas, as gotas de monômero são lentamente convertidas de um estado líquido altamente móvel, para uma dispersão viscosa (conversão entre 20 e 60%) e então para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%).

Os estabilizantes previnem a coalescência das gotas monoméricas primeiro e, depois, estabilizam as partículas de polímero, cuja tendência para se aglomerar se torna crítica quando a polimerização avança para o ponto onde as partículas de polímero se tornam muito viscosas. As fases presentes durante a polimerização em suspensão podem ser observadas na Figura 2.1.

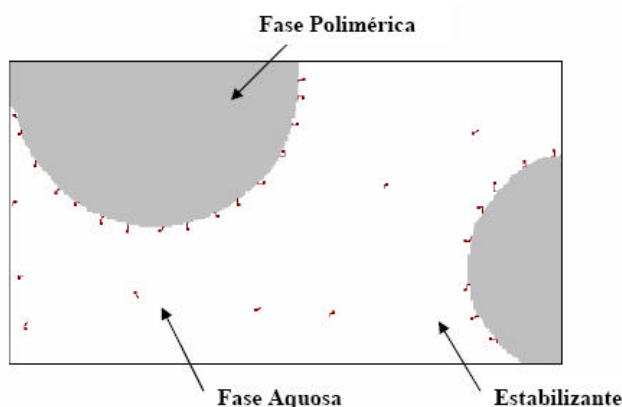


Figura 2.1 - Polimerização em suspensão (ARAÚJO, 1999).

Segundo Yuan *et al.* (1991), a mais importante tarefa na operação prática de polimerização em suspensão é o controle da distribuição final de tamanho de partículas. A faixa usual do diâmetro das partículas do polímero em suspensão está normalmente entre 0,01 mm e 5 mm. A morfologia da partícula é uma importante característica para a aplicação do produto polimérico, particularmente nos casos de poliestireno expansível, resinas de troca iônica e PVC.

O tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas dependem, além do tipo de monômero, do tipo de concentração de agente estabilizante e condições de agitação durante a reação. Essas variáveis podem ser mais bem observadas na Tabela 2.1, onde estão relacionadas.

Tabela 2.1 - Parâmetros importantes para o controle da distribuição do tamanho de partículas (YUAN *et al.*, 1991).

Fatores geométricos	Variáveis
Reator	Tipo, tamanho, razão altura/diâmetro.
Agitador	Tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator.
Chicanas	Reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas.
Parâmetros Operacionais	Característica afetada
Processo batelada ou contínuo.	Distribuição e tamanho médio.
Frequência de agitação.	Estabilidade, taxas de quebra e coalescência.
Fração volumétrica de monômero.	Estabilidade, tensão interfacial, cinética da reação.
Temperatura do meio reacional.	
Estabilizantes: tipo, concentração e tempo de adição. - <i>se orgânico</i> : peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes; - <i>se inorgânico</i> : razão entre estabilizantes e surfactantes.	Distribuição de tamanhos, tamanho médio, porosidade da partícula, estabilidade da suspensão, cinética da reação (em alguns sistemas), aglomerações nas paredes do reator e sistema de agitação.
Eletrólitos: tipo e concentração Íons metálicos: tipo e concentração	Estabilidade da suspensão e cinética da reação.
Características físicas	
- Tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua; - Densidade da fase dispersa e contínua; - Viscosidade da fase dispersa e contínua; - pH.	

Os processos de polimerização em suspensão podem ser distinguidos em três tipos diferentes:

- I. Polimerização em suspensão em pérola:** neste caso, o monômero é o solvente do polímero. As gotas de monômeros passam por um estágio viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas, quando atingem o ponto de identificação da partícula (PIP);
- II. Polimerização em suspensão em meio precipitante:** neste caso o monômero não é solvente do polímero. À medida que o polímero vai sendo formado, este precipita dentro de cada uma das gotas resultando na formação de um produto final em forma de pó caracterizado por grãos opacos irregulares e porosos;

III. Polimerização em suspensão em massa: Também chamada de semi-suspensão, tratando-se de um processo em dois estágios, onde a mistura é inicialmente polimerizada num processo em massa (pré-polimerização). Quando a conversão atinge, entre 25 e 30%, a massa reacional totalmente viscosa é transferida para um reator, geralmente operando em batelada, carregado com água e estabilizante. Forma-se então, uma suspensão, onde a reação prossegue até que a conversão desejada seja atingida (MAHABADI *et al.*, 1996).

Segundo Yuan *et al.* (1991) e Machado (2000), quando comparada aos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, a polimerização em suspensão apresenta como vantagens:

- Fácil remoção de calor e controle de temperatura (comparada à polimerização em massa e solução);
- Menor viscosidade (comparada à polimerização em massa e solução);
- Menor nível de impurezas (comparada à polimerização em emulsão);
- Menor custo de separação (comparada à polimerização em emulsão);
- Produto final em forma particulada (comparada à polimerização em massa e solução).

Por outro lado, as principais desvantagens são:

- Taxas de polimerização são menores, devido ao fato da cinética ser aproximadamente a mesma da polimerização em massa, requerendo tempos maiores de reação (comparada à polimerização em emulsão);
- Menor produtividade para a mesma capacidade do reator (comparada à polimerização em massa);
- Dificuldade de manutenção da estabilidade da suspensão;
- Não há nenhum processo comercial operando em contínuo;
- Dificuldades no controle das propriedades do polímero final (ex. composição do copolímero). A operação em batelada alimentada é mais difícil com a

suspensão, em relação à emulsão, devido ao fato da área superficial (partícula/água) ser muito menor;

- Incrustação do polímero formado nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies.

Os processos industriais em que se utiliza a polimerização em suspensão são:

- Produção de polímeros e copolímeros de cloreto de vinila;
- Resinas de estireno (GPPS, EPS, HIPS, SAN, ABS, Resinas de troca iônica);
- Polímeros e copolímeros de metacrilato de metila;
- Poli(Acetato de Vinila).

Em contraste com a polimerização em emulsão, a taxa de agitação na suspensão determina a distribuição do tamanho de partícula, já que é a principal causa da dispersão da fase orgânica na aquosa. A fase monomérica é sujeita as flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas, que forçam o seu rompimento em pequenas gotas, as quais assumem uma forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com frequência e algumas destas colisões resultam em coalescência. Caso não ocorresse reação, após um determinado tempo seria atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário. As gotas individuais não permaneceriam com o mesmo tamanho, mas ficariam sob uma cinética contínua de rompimento e coalescência. Mas isto não chega a ocorrer em um sistema de polimerização em suspensão, pois a reação se completa antes que estas gotas/partículas cheguem ao equilíbrio, além disso, as cinéticas de coalescência e rompimento são alterados ao longo da reação, conforme são modificadas as características reológicas das partículas com a conversão.

Quando o polímero é completamente miscível com o seu monômero (ex. estireno e metacrilato de metila), é observado um grande aumento da viscosidade da fase dispersa com a conversão, até que as partículas adquirem as características de uma partícula sólida. Há um estado intermediário crítico, em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a se aglomerar. A aglomeração durante esta fase pode ser inibida pela ação do estabilizante, mas também pode ser minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua e pela rápida polimerização durante esse estágio (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997).

Uma das características mais marcantes da polimerização em suspensão é a transferência de massa entre as fases. Se o monômero é um pouco solúvel na água (por exemplo, metacrilato de metila - MMA, cuja solubilidade é de 2,5%), o polímero pode ser formado por emulsão e/ou solução na fase aquosa. Tal fração de polímero indesejável, tendo peso molecular e estruturas diferentes, pode ser minimizada pela adição de eletrólitos na fase aquosa para reduzir a solubilidade na água, como é o caso da acrilonitrila ou ácido metacrílico. Nestas situações, o monômero miscível na água difunde para a fase orgânica para copolimerização. A adição de alguns solventes insolúveis na água, que agem como agentes de extração, podem promover o processo. Razões de reatividade na copolimerização em suspensão diferem dos observados em processos em massa ou solução, possivelmente devido à diferença na solubilidade dos monômeros na fase aquosa (RAY, 1972).

Apesar do processo de polimerização em suspensão ter sido extensivamente estudado ao longo dos últimos 50 anos, a situação atual é que seu entendimento é ainda limitado e muito conhecimento empírico é empregado no desenvolvimento de novos materiais e nos procedimentos de ampliação de escala (*scale-up*). Os aspectos da polimerização em suspensão que ainda não foram totalmente esclarecidos são notavelmente: a variação do comportamento reológico da massa reacional durante a polimerização, a não-homogeneidade da dissipação de energia ao longo do reator e sua relação com a cinética de polimerização e com os fenômenos de quebraamento e coalescência (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997).

2.5 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE GOTAS EM SISTEMAS EM SUSPENSÃO

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados sob agitação, é formada uma dispersão, na qual ocorre simultaneamente um contínuo quebraamento e coalescência das gotas (CALABRESE *et al.*, 1986). A estabilidade das gotas formadas, assim como o tamanho das mesmas, depende de uma série de fatores, como pode ser observado em maiores detalhes na Tabela 2.1, que influenciam de alguma forma as taxas de quebraamento e coalescência do sistema (YUAN *et al.*, 1991). Em geral, o mecanismo de formação de gotas ao longo da reação de polimerização pode ser dividido em três estágios.

No primeiro estágio, ocorre a formação de uma dispersão líquido-líquido onde o monômero, juntamente com o iniciador, é disperso em pequenas gotas pela ação combinada da agitação mecânica e adição de agentes de suspensão. No estágio seguinte, à medida que a reação prossegue, a fase monomérica é sujeita às flutuações turbulentas, que forçam o seu rompimento em pequenas gotas, que assumem forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com frequência e algumas destas colisões resultam em coalescência. Neste estágio, a viscosidade das gotas de monômero/polímero aumenta em muitas vezes, passando por diversas etapas até atingirem a forma de partículas sólidas de polímero. Após este ponto, chamado de ponto de identificação de partículas (PIP), não ocorre mais quebraimento nem coalescência e o diâmetro das mesmas permanece constante, sendo este definido como o terceiro estágio (BISHOP, 1971; VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997; ODIAN, 1991 e MIKOS *et al.*, 1986).

Assim, a cinética de quebraimento e coalescência afetam diretamente o tamanho das gotas de monômero, e por este motivo, neste trabalho optou-se por separar a coalescência do quebraimento de forma a mostrar a importância que estas duas cinéticas exercem sobre o processo de polimerização em suspensão.

2.5.1 COALESCÊNCIA

Numa dispersão mantida sob agitação, a taxa de coalescência das gotas pode ser acelerada ou reduzida pela turbulência, dependendo das propriedades físicas dos constituintes do sistema.

Segundo Shinnar (1961), flutuações na velocidade de agitação aumentam a taxa de colisão entre as gotas e as chances de ocorrer a coalescência. Porém, somente um pequeno número de colisões resultará em coalescência imediata. Isto é devido à existência de um filme líquido entre as gotas em colisão, que age como um amortecedor, fazendo com que estas sofram um “ricochete”. Entretanto, se a re-dispersão não ocorrer e as duas gotas aderirem uma à outra, o filme protetor que as separa decresce gradativamente, devido a um processo difusivo, resultando na ruptura do filme e conseqüentemente, na coalescência das gotas.

Por outro lado, as flutuações de velocidade turbulenta podem fornecer energia suficiente para as duas gotas, promovendo a re-separação destas antes da coalescência ter

ocorrido. Este efeito pode ser acentuado se for adicionado um colóide protetor que promova o recobrimento das gotas, aumentando o tempo necessário para a drenagem do filme protetor.

Se o reator não é homogêneo no que se refere à agitação, é provável que os fenômenos de coalescência ocorram por dois mecanismos: coalescência pela drenagem do filme protetor ou devido à coalescência imediata pelo choque violento entre as gotas (SOVOVÁ, 1981).

2.5.2 QUEBRAMENTO

Segundo Resnick *et al.* (1972), quando a agitação é mantida por um tempo suficientemente longo, estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre o quebramento e a coalescência. O tamanho final da partícula polimérica é uma consequência direta do movimento turbulento na faixa de tamanho dissipativo dos vórtices (grande escala de movimento do fluido) enquanto a circulação das partículas através do reator é controlada pelo fluxo de massa. As gotas não são todas do mesmo tamanho devido aos diferentes níveis de turbulência existentes no vaso de agitação. Logo, o tamanho médio das gotas no equilíbrio dependerá, entre outros fatores, das condições de agitação que afetarão a dispersão de diversas formas (SHINNAR, 1961):

- I. Nas regiões de alto cisalhamento, perto do impelidor, as gotas sofrem quebramento;
- II. As gotas se quebram devido a variações de pressão ao longo da sua superfície;
- III. O fluxo turbulento pode acelerar (aumentando o número de colisões) ou diminuir (promovendo a re-separação) a coalescência das gotas.

Em uma dispersão, estes três processos ocorrem em uma escala micro de turbulência e o tamanho da gota são determinados pelo que acontece no pequeno volume de fluido ao seu redor. Neste pequeno volume, a gota está exposta às forças inerciais devido às flutuações da velocidade turbulenta e às forças viscosas de cisalhamento. No entanto, se a deformação é grande, as gotas se tornam instáveis e se rompem em dois ou mais fragmentos. Para que esta instabilidade seja alcançada, é necessário que a energia cinética da oscilação seja grande o

suficiente para promover o ganho na energia superficial devido ao quebramento (NARSIMHAN *et al.*, 1979).

Entretanto, segundo Narsimhan *et al.* (1980), o fenômeno de quebramento das partículas pode ser classificado em três casos:

- I. Quebramento erosivo, em que são geradas uma ou mais partículas “filhas” e uma ou mais partículas “satélites”, sendo que o volume de cada uma destas partículas satélites é muito menor que o da partícula filha;
- II. Quebramento completo, em que são geradas várias partículas filhas;
- III. Quebramento binário, em que são geradas duas partículas, mas que raramente tem o mesmo volume.

Segundo Villalobos (1989), os fenômenos de quebramento podem ser divididos em dois grupos dependendo da região em que estes ocorrem. Segundo esta divisão, os mecanismos de quebramento que ocorrem em regiões próximas do agitador devem ser diferentes daqueles em regiões distantes do agitador.

Contudo, deve-se mencionar que, os métodos clássicos usados para explicar e prever tamanhos de partículas em sistemas agitados trata dos valores médios, como o diâmetro de Sauter (d_{32}), sem levar em conta que a distribuição de tamanhos deve variar no reator. Essa variação espacial deve-se às características não isotrópicas do fluxo macroscópico, uma vez que a turbulência perto do agitador pode apresentar valor muito maior que no fundo ou no topo do reator, o que nos leva a concluir, que o quebramento das gotas ocorre principalmente perto do impelidor, e as gotas formadas então, são dispersas por todo reator. No entanto, se a circulação no tanque for mais lenta que as taxas de coalescência e quebramento podem ocorrer não homogeneidades (ALOPAEUS *et al.*, 1999).

2.6 INICIADORES

Existem diversas maneiras de se iniciar uma reação de polimerização. No caso da polimerização do estireno, a técnica mais popular é a utilização de compostos com ligações

covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azo-compostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos. O uso de iniciadores químicos para a polimerização via radicais livres tem sido extensivamente documentado, onde se destacam os trabalhos de Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970), O'Driscoll e Bevington (1985), Villalobos *et al.* (1991), Yoon e Choi (1992), Munzer e Trommsdorff (1977), Arioli (2004) e Cavin *et al.* (2000).

O peróxido de benzoíla é um dos peróxidos mais utilizados nas reações de polimerização do estireno. A Figura 2.2 mostra a reação de decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres, que irão iniciar as cadeias poliméricas.

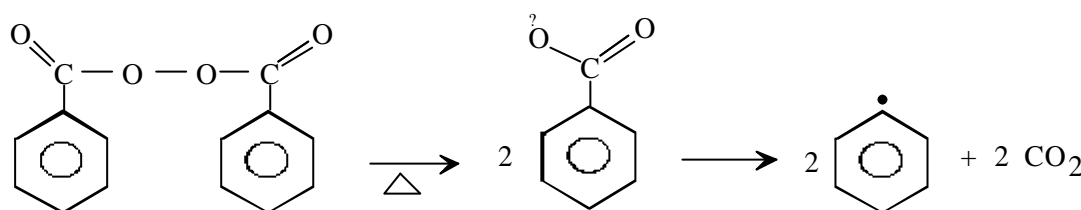


Figura 2.2 - Reação de decomposição do peróxido de benzoíla.

Destes radicais, nem todos iniciam uma cadeia, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isto aconteça. Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência (*f*).

Iniciadores comuns relatados para produção de poliestireno são o peróxido de benzoíla, BPO, o peróxido de terc-butila, PTB, o 2-2'-azobisisobutironitrila, AIBN, o azobismetilisobutirato, AIBME, o 2,2',4,4'-tetrametil-2,2'-azovaleronitrila, AVN e o peróxido de dilauroíla, LPO.

2.7 PRODUÇÃO E EXPANSÃO DO EPS CONVENCIONAL

O poliestireno é produzido em suspensão com, basicamente, duas finalidades: formação de poliestireno expansível (EPS) e poliestireno de propósito geral (GPPS).

O EPS é utilizado na produção de embalagens de materiais e equipamentos sensíveis (televisores, microcomputadores, etc.), no isolamento térmico, na construção civil, etc. O GPPS encontra suas principais aplicações em embalagens e utensílios domésticos (copos e pratos descartáveis), em peças e acessórios de automóveis e na indústria eletroeletrônica. Ambos podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, um tanque agitado dotado ou não de chicanas internas e operando em regime de batelada. O esquema básico do processo industrial é mostrado na Figura 2.3 (MACHADO, 2000).

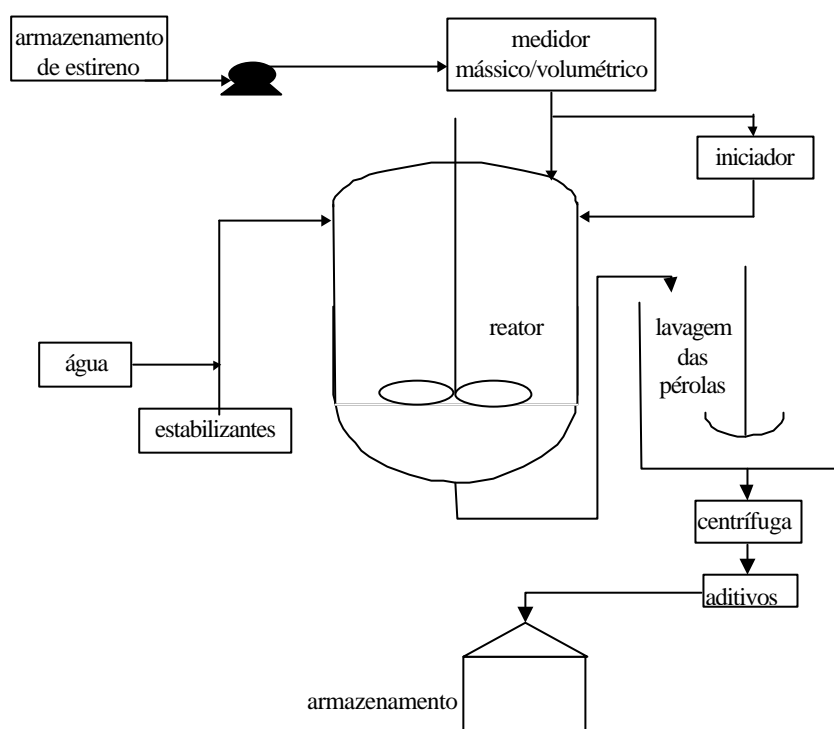


Figura 2.3 - Esquema genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão (MACHADO, 2000).

Inicialmente, adiciona-se a água que constitui o meio contínuo, juntamente com a concentração de estabilizante correspondente. O estireno é carregado ao reator através de seu bombeamento do tanque de armazenamento, passando por um medidor volumétrico ou mássico. De acordo com as propriedades poliméricas finais desejadas, o iniciador é carregado juntamente com os aditivos, se necessários. A reação é conduzida de acordo com as condições estabelecidas e, quando a conversão requerida é atingida, o reator é resfriado a uma temperatura segura para descarga. A carga final segue para um tanque de lavagem e, em seguida, para uma centrífuga, onde ocorre a separação da água das partículas poliméricas. Na

próxima etapa, as pérolas recebem uma aditivação superficial, de acordo com a aplicação a que se destina, e então são armazenadas para posterior processamento.

Se o objetivo é a produção de poliestireno expansível (EPS), a reação é dividida em duas etapas. A primeira ocorre a pressão atmosférica e a baixa temperatura (entre 80 e 95°C), Na segunda etapa, o reator é pressurizado (entre 6 e 10 Bar) com o agente de expansão, geralmente pentano ou butano, e aquecido entre 120 e 150°C, permanecendo nesta temperatura até que a reação se complete e ocorra a impregnação das pérolas. As etapas posteriores seguem o mesmo processo descrito anteriormente e mostrado no esquema de polimerização acima. Na Figura 2.4, pode-se observar um esquema completo da produção do EPS. Uma completa descrição dos processos de obtenção de EPS e GPPS, incluindo detalhes da produção industrial, pode ser encontrada em (BISHOP, 1971).

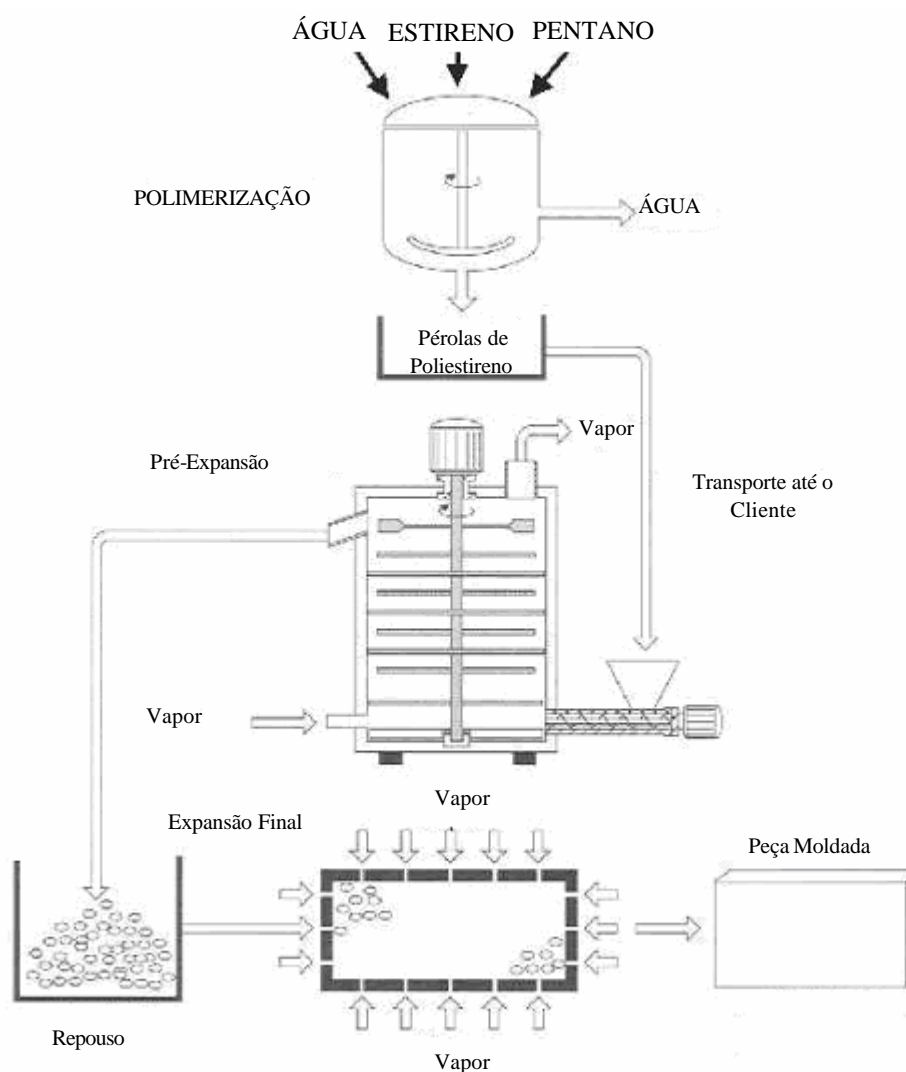


Figura 2.4 - Processo de produção do poliestireno expansível (EPS).

Segundo Villalobos (1989), o processo original de produção de EPS mudou muito pouco durante seus aproximadamente 60 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas.

O EPS convencional contém entre 7% e 10% em massa de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, geralmente propano, butano, hexano, heptano ou isômeros de pentano (o agente mais utilizado). Devido à solubilidade desses hidrocarbonetos no poliestireno eles se distribuem de forma uniforme por toda a matriz polimérica. O aquecimento das pérolas de EPS aumenta a pressão do agente expensor, forçando a expansão da matriz de poliestireno. A matriz polimérica encontra-se em uma forma altamente viscosa, pois a Tg do poliestireno se situa aproximadamente em 100° C (BILLMEYER, 1984).

A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular; a distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750 micrômetros pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefínicos dissolvidos na matriz de poliestireno. Industrialmente, utiliza-se exclusivamente vapor saturado como meio de aquecimento para a expansão do EPS, que fornece uma grande quantidade de calor latente à temperatura constante (GONÇALVES, 2003).

2.8 PRODUÇÃO E EXPANSÃO DO EPS UTILIZANDO AGENTES DE EXPANSÃO ALTERNATIVOS

Wittenberg *et al.* (1992) desenvolveram um processo para produção de EPS contendo de 0,3% a 1,5% em massa de água dispersa na matriz polimérica e de 1% a 5% em massa da tradicional mistura de hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão. Além destes agentes, o EPS continha ainda entre 0,05 e 0,2% em massa de um polímero com capacidade de absorção de água entre 20 e 80 gramas de água/grama de polímero seco.

A maneira utilizada para se adicionar o polímero absorvente à matriz de poliestireno consiste em incorporá-lo na forma de pó, com granulometria entre 1 e 50 μm , uniformemente

por toda a matriz. Dessa forma a água incorporada é absorvida e impedida de difundir-se para fora.

Os polímeros absorventes mais adequados para a função proposta, também conhecidos como superabsorventes, são polímeros com 10 a 90% de ligações cruzadas e contendo 50 a 62% em massa de grupos carboxílicos com neutralização entre 50 e 100%. Exemplos destes polímeros são o poli (ácido acrílico), poli (ácido metacrílico).

O material obtido por esse processo possui densidade entre 0,01 e 0,1 g/cm³ sendo obtido a partir de partículas sólidas com diâmetro entre 0,4 e 3,0 mm.

O EPS descrito neste processo é composto de poliestireno e 80% ou mais de copolímeros de estireno, sendo que a polimerização ocorre em presença de um agente reticulador como o divinilbenzeno ou butadieno. Este polímero tem como principais aplicações o uso como isolante acústico e térmico, em embalagens para absorção de impacto e material para acolchoamento.

Crevecoeur (1997) realizou um estudo das características de expansão do poliestireno expansível que utiliza apenas água como agente de expansão. Segundo o autor, a expansão do WEPS dá origem a uma estrutura celular semelhante à observada para o EPS.

O elevado ponto de ebulição da água a pressão atmosférica faz como que o processo de expansão do WEPS necessite de temperaturas mais altas que no caso do EPS convencional. Outro ponto quanto ao uso da água como agente de expansão para o poliestireno é a proximidade entre o ponto de ebulição da água e a T_g do poliestireno. Isto aumenta o risco de colapso das células e, conseqüentemente, da peça expandida como um todo durante o seu resfriamento.

O autor descreve alguns fatores e características físico-químicas que interferem diretamente o comportamento da expansão, porém dois fenômenos são apontados como sendo os principais responsáveis pela restrição na máxima expansão conseguida. Um deles é a elevada difusão da água pelo interior da matriz polimérica, o outro é a formação de canais em seu interior durante a expansão, originados pela ruptura e interconexão das células formadas. Os dois fenômenos têm a mesma conseqüência, pois em ambos os casos a água ou seu vapor escapa para fora das partículas poliméricas, reduzindo a máxima expansão atingida.

Berghmans *et al.* (2000) desenvolveram um processo para obtenção de EPS contendo entre 4% e 16% de água e menos de 0,5% de hidrocarbonetos, em relação à massa de polímero, como agentes de expansão.

O polímero obtido pode ser utilizado na confecção de peças expandidas em geral, sendo que a granulometria das partículas antes da expansão deve situar-se entre 0,4 e 3,0 mm.

Para auxiliar a dispersão e fixação da água no interior das partículas de EPS, de forma homogênea e finamente distribuída, foi utilizado entre 3,0 e 7,5% em massa, de um polímero polar com elevada capacidade de absorção de água como poli(ácido acrílico), polietileno glicol, poli(álcool vinílico), poli(acetato de vinila) ou poli(vinil pirrolidona).

O polímero absorvente, finamente dividido, foi misturado ao monômero de estireno e ao iniciador, formando uma dispersão. Em seguida a mistura foi aquecida e a polimerização conduzida em massa até uma conversão entre 25% e 40%. Dessa forma as partículas de polímero absorvente perdem sua mobilidade devido à alta viscosidade da mistura pré-polimerizada, fixando-se de forma bem distribuída e homogênea por toda a massa. Após a conversão desejada, a massa pré-polimerizada foi suspensa em um meio aquoso contendo surfactantes adequados. Daí em diante o processo de polimerização prossegue em suspensão até a conversão desejada e durante esta fase a água do meio contínuo acaba difundindo para o interior da matriz de poliestireno e sendo absorvida pelo polímero absorvente. O resultado foi a formação de pequenas gotículas de água homogeneamente dispersas no interior das pérolas de poliestireno obtidas. O material obtido, contudo, além de ainda fazer uso de hidrocarbonetos voláteis para promover a expansão, necessita de uma série de aditivos que podem aumentar o custo do processo e interferir nas propriedades finais das peças moldadas.

Crevecoeur *et al.* (2000) propuseram um processo para produção do EPS utilizando apenas água como agente de expansão, chamado por eles de WEPS (water expandable polystyrene), eliminando o uso de hidrocarbonetos voláteis.

Boas características de expansão e moldagem foram obtidas com as partículas poliméricas contendo entre 3 e 15% em massa de água distribuída homogeneamente por todo o interior, na forma de pequenas gotículas.

Objetivando alcançar estas características, promoveu-se uma emulsão da água (agente de expansão) na matriz polimérica durante uma fase de polimerização em massa. Essa massa viscosa pré-polimerizada foi então suspensa em meio aquoso contendo os estabilizantes adequados e a reação prosseguiu até a conversão final.

O emulsificante utilizado é do tipo que promove preferencialmente emulsão de água em óleo e bons resultados foram obtidos com o sal metálico do ácido bis(2-etilhexil)-sulfosuccínico. A massa pré-polimerizada, contendo a água-agente de expansão emulsificada, foi preparada de diversas formas. Uma delas consistiu em agitar uma mistura da água, de emulsificante, monômero e iniciador, formando uma emulsão que é então aquecida e pré-polimerizada em massa. Outra forma foi a pré-polimerização do monômero, adicionando-se a água e o surfactante na matriz polimérica viscosa. A terceira maneira consistiu em pré-polimerizar a mistura de monômero, iniciador e surfactante, adicionando-se somente a água à massa viscosa. Em uma quarta maneira, o emulsificante ou surfactante foi preparado in-situ na presença de água; o monômero de estireno e o iniciador foram adicionados a eles e a mistura foi, então, pré-polimerizada. Em todos os casos a pré-polimerização foi conduzida até uma conversão entre 20% e 70% do monômero de estireno. Acima de 70% de conversão na pré-polimerização a massa viscosa mostrou-se difícil de suspender no meio aquoso.

Gluck *et al.* (2001) desenvolveram uma metodologia de expansão das partículas de poliestireno expansível que utilizam apenas água como agente de expansão, objetivando a produção das mesmas com massas específicas ainda menores, economizando assim em matéria-prima. O processo desenvolvido utiliza partículas de poliestireno contendo de 2 a 20% em peso de água, as quais são produzidas utilizando a metodologia de polimerização em suspensão do estireno proposta por Crevecoeur.

A metodologia de expansão proposta consiste em três estágios. No primeiro, ocorre o aquecimento das partículas de poliestireno em temperaturas de 100 a 150°C. O calor é fornecido por uma corrente de vapor quente, a uma temperatura aproximada de 130°C, em um pré-expansor convencional de EPS. Este tratamento possui duração média de dois minutos. Como resultado, as partículas de poliestireno são pré-expandidas por evaporação e expansão das gotas de água. Em um segundo estágio, as partículas pré-expandidas são secas a temperaturas de 20 a 95°C, preferencialmente com nitrogênio ou CO₂. A duração da secagem leva em média de 1 a 10 horas e as partículas ficam parcialmente livres de água residual. No terceiro estágio, as partículas secas e expandidas são novamente expandidas com vapor ou uma mistura gasosa contendo no mínimo 50% do volume de vapor. A temperatura do vapor utilizado é de 100 a 140°C. Esse procedimento pode substituir pré-expansores convencionais pressurizados e normalmente leva de 10 segundos a 5 minutos. Como resultado, a massa específica das partículas é reduzida ainda mais, de 20 a 80%, variando de 8 a 25 g/L.

Os segundo e terceiro estágios são repetidos na frequência necessária para atingir a massa específica desejada, o que significa que baixas densidades podem ser obtidas através da metodologia desenvolvida.

Neves (2002) utilizou a técnica de polimerização em semi-suspensão para obter partículas de poliestireno expansível que continham apenas água como agente de expansão.

A reação de polimerização foi dividida em duas etapas: a primeira foi conduzida em massa na presença de um surfactante e de uma fase aquosa emulsificada. Com o andamento da conversão, a massa reacional teve sua viscosidade aumentada e as gotas de água foram aprisionadas. Quando a conversão atingiu o nível desejado, a segunda etapa da reação teve início: água destilada foi adicionada e uma suspensão da massa pré-polimerizada em água foi obtida com o auxílio de agentes estabilizantes e de agitação. A polimerização foi conduzida até o ponto em que as partículas estivessem identificadas.

As características de interesse do polímero produzido foram a distribuição do tamanho das partículas, DTP, e a forma com que a água se mantinha incorporada nas pérolas formadas. Para o estudo da morfologia, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas, através das quais foram avaliadas as gotículas do agente de expansão incorporado. A DTP foi determinada por peneiramento sendo determinados o diâmetro médio e a dispersão dos valores de diâmetros.

O autor avaliou a influência de parâmetros como a agitação, uso de impelidores de diferentes geometrias, tipo de surfactante, o tempo em que a suspensão é formada e o tempo em que o agente estabilizante foi adicionado à suspensão. Os impelidores testados foram do tipo hélice tripla e tipo turbina. Os surfactantes utilizados foram o dodecil sulfato de sódio, o dodecil sulfonato de sódio e o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio. O uso do impelidor tipo turbina levou à obtenção de gotas de agente de expansão menores que no caso do impelidor tipo hélice tripla, porém obteve-se partículas do polímero com diâmetros abaixo do valor desejado. Os surfactantes usados se mostraram eficientes na formação da emulsão inversa sendo o de melhor desempenho o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio.

Gonçalves (2003) desenvolveu uma metodologia para a obtenção de EPS utilizando apenas água como agente de expansão. O autor realizou técnicas de caracterização para elucidar as relações entre as propriedades deste material e seu comportamento frente ao processo de expansão.

A água foi pulverizada, ou aspergida, sobre o monômero e, pela adição do surfactante, um sistema em emulsão foi formado. O produto final foi produzido em suspensão e a reação prosseguiu até que as gotas do monômero fossem convertidas em pérolas sólidas contendo o agente de expansão espalhadas no seu interior.

O material foi obtido em ampliação de escala e em reatores sem semelhança geométrica. Os resultados foram reproduzidos quanto à incorporação de água e estrutura celular bem como para a massa molar e grau de conversão.

As características relevantes do material foram determinadas: os valores de massa molar média ponderal situaram-se em torno de 165.000 g/gmol, grau de conversão em torno de 3% acima do valor máximo determinado pela legislação, temperatura de transição vítrea do material foi de 78,95°C, o que pode ter favorecido, segundo o autor, a ocorrência de defeitos na estrutura celular formada na pré-expansão.

Pela técnica de aspersão proposta foi possível a incorporação de 10,98% de água na matriz polimérica, o que resultou na expansão de aproximadamente 15 vezes do volume original das pérolas do polímero.

Lausberg *et al.* (2003) desenvolveram uma metodologia para a produção de polímeros estirênicos contendo água como o agente de expansão, através do processo de polimerização em suspensão do estireno na presença de um emulsificante auxiliar. O agente de suspensão utilizado foi uma mistura da água e de um líquido orgânico miscível em água, não solvente do poliestireno e com ponto de ebulição abaixo de 100° C.

O líquido orgânico utilizado tem como função abaixar o ponto de ebulição do agente de expansão, fazendo assim com que as partículas do poliestireno expansível possam ser expandidas com vapor a uma temperatura de 100 a 110° C. Este líquido, miscível no poliestireno, reduz também o ponto de ebulição do polímero produzido, o que ajuda na diminuição da temperatura de expansão.

A polimerização em suspensão foi realizada em um único estágio sem polimerização em massa precedente. Os emulsificantes auxiliares utilizados fazem com que a água seja emulsificada em uma fina distribuição nas gotas do estireno. Outra alternativa proposta foi um processo em dois estágios na qual o monômero é pré-polimerizado até atingir uma conversão entre 15 a 70% onde a suspensão é levantada com o auxílio de um agente de suspensão e permanece até a completa polimerização. O emulsificante auxiliar pode ser adicionado durante a pré-polimerização ou após. A pré-polimerização é realizada sob condições

convencionais da polimerização em massa, de preferência de 80 a 120° C na presença de iniciadores via radical livre. A água que age como o agente de expansão é adicionada durante a pré-polimerização.

Em ambos os casos (um e dois estágios), a polimerização é terminada em suspensão, o agente de suspensão (mistura de água e um líquido orgânico), preferivelmente em uma relação, pelo peso, 99:1 a 50:50. O líquido orgânico (miscível em água e não solvente do poliestireno), apropriados à metodologia são: álcoois com C₁ a C₃, cetonas com C₃ a C₅ e aldeídos com C₁ a C₅. A preferência particular é dada ao etanol. Além disso, o agente de suspensão pode conter alcanos com C₄ a C₇, particularmente o pentano e preferivelmente nas quantidades de até 3% em peso, baseado no monômero.

O tamanho de partícula obtida é de 0,2 a 5 milímetros. Podem ser expandidas com vapor em pré expansores convencionais. As partículas expandidas possuem densidades de 10 a 100 g/L e podem ser utilizadas nas mesmas aplicações do EPS convencional.

Datko *et al.* (2003) propuseram um processo de polimerização em suspensão do estireno na presença de um emulsificante orgânico que possui grupos hidrofílicos e hidrofóbicos ou grupos polares miscíveis em água, a fim de obter poliestireno expansível que contenha apenas água como agente de expansão. O emulsificante utilizado, do tipo água-em-óleo, é adicionado nas quantidades de 0,1 a 5% em peso baseado no monômero.

A polimerização em suspensão é realizada em dois níveis de temperatura, devido ao uso de dois iniciadores do tipo peróxidos, os quais decompõem em temperaturas diferentes. A suspensão é primeiramente aquecida entre 80 e 90 °C, temperatura na qual há a decomposição do peróxido de benzoíla (BPO) e a polimerização inicia. Após essa etapa, a temperatura é levantada lentamente de 100 a 140 °C. Durante esta operação, o segundo peróxido, por exemplo, o de terc-butíla (PTB), se decompõe. Devido à agitação vigorosa e o auxílio de um emulsificante, a água é finamente emulsificada nas gotas de estireno suspensas.

As partículas produzidas contêm de 2 a 20% em peso de água. O tamanho de partícula obtido é de 0,2 a 5 milímetros. O polímero pode ser expandido com ar a uma temperatura de 110 a 140 °C. As partículas expandidas podem ser utilizadas nas mesmas aplicações do EPS convencional.

2.9 EMULSÕES E SURFACTANTES

A incorporação da água na matriz polimérica é o que torna possível a produção do EPS utilizando o conjunto de água e pentano como agentes de expansão. Um modo de promover a incorporação é utilizar a água na forma de gotas para formar uma emulsão na fase do monômero. Assim, obtém-se um sistema heterogêneo, onde o monômero constitui a fase contínua e a água constitui a fase dispersa. As dimensões das gotas incorporadas e sua distribuição ao longo da matriz devem ser influenciadas pela estabilidade da emulsão formada. Portanto o conhecimento a que tais sistemas estão sujeitos se faz necessário neste trabalho.

2.9.1 EMULSÕES

Uma emulsão líquido/líquido pode ser definida como a dispersão de pequenas partículas de um determinado líquido em um meio contínuo constituído de outro líquido, sendo que a solubilidade entre os dois deve ser bastante reduzida.

Geralmente as emulsões envolvem uma fase aquosa, constituída por água ou uma solução aquosa, e uma fase insolúvel em água, geralmente hidrocarbonetos e aditivos. Dessa forma dois tipos básicos de emulsões podem ser definidos: o tipo água-em-óleo (*water-in-oil W/O*) e o tipo óleo-em-água (*oil-in-water O/W*), onde o termo óleo é utilizado para representar a fase insolúvel em água. A Figura 2.5 ilustra os dois tipos de emulsão.

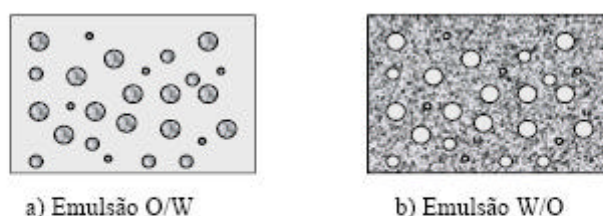


Figura 2.5 - Duas formas de Emulsão: a) Óleo-em-água; b) Água-em-óleo (NEVES, 2002).

Um importante parâmetro na descrição de emulsões é a fração ou a razão entre o volume da fase dispersa e da fase contínua. Geralmente o líquido em maior quantidade na mistura forma a fase contínua, no meio da qual estão dispersas as partículas do outro líquido em menor quantidade, que forma a fase dispersa (TADROS, 1984 e SHARMA, 1994).

Quando dois líquidos insolúveis e com diferentes densidades são colocados em contato, na ausência de agitação, observa-se a formação de duas camadas bem distintas, representando a forma mais estável deste sistema, ou seja, com a menor área interfacial.

Durante a formação de uma emulsão, observa-se um grande aumento na área interfacial entre os líquidos, com conseqüente consumo de energia. Sendo assim muitos métodos de formação de emulsões necessitam de agitação para que se quebre a tensão interfacial e formem-se as pequenas partículas. Uma vez cessada a agitação, as partículas tendem a se aproximar, devido a forças atrativas de longa distância, principalmente do tipo Van Der Waals (NEVES, 2002).

O estágio seguinte a aproximação e aglomeração (floculação) das partículas é a coalescência, que diminui a área superficial e a energia do sistema (TADROS, 1984; LEAL-CALDERON e POULIN, 1999). Partículas de pequeno diâmetro têm maior área superficial específica do que as de maior diâmetro, sendo assim as partículas menores tendem a coalescer. Além disso, pode haver sedimentação ou flotação das partículas caso haja diferença entre a densidade da fase dispersa e da contínua.

Em sistemas dispersos em geral observa-se um fenômeno conhecido como “Ostwald Ripening”, que acontece de forma espontânea e conduz o sistema a um estado mais estável. Pequenas partículas líquidas de uma emulsão possuem maior energia específica que partículas de maior diâmetro, dessa forma quando existe alguma solubilidade da fase dispersa na contínua, moléculas migram por difusão das pequenas partículas para as de maior diâmetro, diminuindo a energia do sistema. Isto faz com que o número de partículas diminua e a granulometria da dispersão aumente enquanto houver difusão no meio contínuo (ADAMSON e GAST, 1997; LEAL-CALDERON e POULIN, 1999). Este efeito tem maior relevância para emulsões que necessitem ser mantidas estáveis por longos períodos de tempo, porém, se necessário, pode ser amenizado com o uso de surfactantes cuja parte voltada para a fase contínua possua pouca afinidade com a fase dispersa, repelindo suas moléculas que migram por difusão. Outra forma consiste em adicionar substâncias à fase contínua que diminuam a solubilidade da fase dispersa na mesma.

Um diagrama esquemático dos fenômenos ocorridos durante a formação e quebra de uma emulsão pode ser observado na Figura 2.6, que ilustra uma emulsão onde a fase dispersa é mais densa que a contínua, por isso observa-se sedimentação, podendo haver flotação no caso de inversão das densidades.

O aumento na energia interfacial durante a emulsificação, que é diretamente proporcional ao aumento na área interfacial, pode ser amenizado com o uso de um surfactante, servindo para facilitar a formação e manutenção da emulsão.

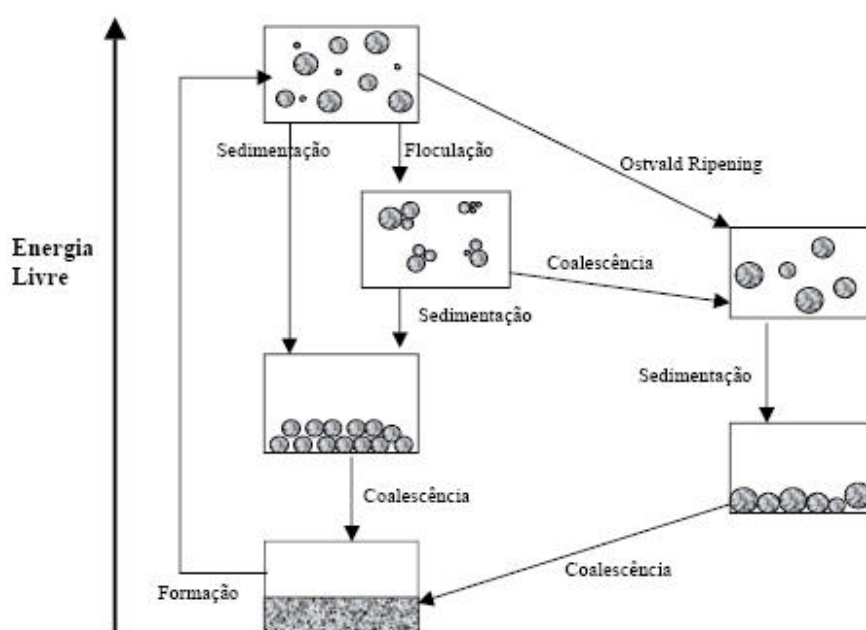


Figura 2.6 - Diagrama esquemático dos fenômenos envolvidos em uma emulsão (NEVES, 2002).

Um processo para polimerização via emulsão do tipo água-em-óleo foi proposto pela primeira vez por Vanderhoff em 1962, como uma alternativa para a produção de polímeros acrílicos hidrossolúveis.

Tais reações de polimerização são altamente exotérmicas, como a polimerização da acrilamida com uma entalpia de reação de $81,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, além disso as soluções aquosas destes polímeros costumam ser muito viscosas, resultando ambos os efeitos em difícil remoção de calor e controle na temperatura reacional (RENKEN e HUNKELER, 1999). Este processo recebeu o nome de emulsão-inversa e vem sendo desenvolvido ao longo de quatro décadas, envolvendo o uso de fases contínuas aromáticas ou parafínicas e vários sistemas

emulsificantes não-iônicos. O uso de surfactantes não-iônicos se deve, principalmente, a alterações cinéticas provocadas pela interação entre os participantes da reação e os surfactantes iônicos.

2.9.2 SURFACTANTES

Os líquidos tendem a adotar uma forma que minimize sua área de superfície, numa tentativa de manter as moléculas com um maior número possível de vizinhos semelhantes. As gotas de líquidos tendem a assumir a forma esférica, pois a esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Para se perturbar a superfície de um líquido é necessário realizar algum trabalho. A razão entre o trabalho realizado e a área de deslocamento na superfície do líquido é chamada de tensão superficial. Este fenômeno confere ao líquido uma "casca" de moléculas na superfície, produto de um desbalanceamento das forças intermoleculares no líquido. A tensão superficial de um líquido pode ser diminuída pela adição de surfactantes (TADROS, 1984 e QMCWEB, 2005).

Os surfactantes em baixas concentrações, têm a capacidade de serem absorvidas na interface de dispersões líquidas, reduzindo a tensão interfacial. A absorção na interface dos líquidos é consequência da estrutura molecular dos surfactantes, os quais possuem uma parte lipofílica (cauda) e uma parte hidrofílica (cabeça), que lhe permite interagir com ambas as fases, aquosa e orgânica, de uma emulsão. Esta dupla solubilidade faz com que a região de maior estabilidade para tal molécula seja na interface entre os dois líquidos.

Quando um surfactante é adicionado à água, suas moléculas tentam se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água: os grupos polares ficam na solução aquosa, próximo à superfície, e os grupos apolares ficam na interface água-óleo, minimizando o contato com a água. Isto gera uma diminuição na tensão superficial da água, pois provoca um desarranjo de sua superfície. O mesmo serve para surfactantes solúveis em óleo.

O tipo de emulsão formada (W/O ou O/W) depende não só da razão entre os volumes da fase dispersa e contínua, mas também da proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica do surfactante e da geometria da molécula.

A proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica de um surfactante pode ser descrita pelo valor HLB (*hidrofile-lipofile balance*), introduzido por Griffin em 1949. O valor HLB de um surfactante aumenta proporcionalmente ao aumento na polaridade da molécula, ou seja, ao aumento na solubilidade do surfactante no meio aquoso. Valores adequados de HLB para emulsões inversas situam-se entre 4 e 6 (TADROS, 1984). O intervalo de valores de HLB para cada aplicação pode variar de acordo com as características e afinidades entre as fases e o surfactante, existindo estudos com emulsões inversas utilizando-se surfactantes com HLB entre 3 e 8 (RENKEN e HUNKELER, 1999).

A geometria da molécula de surfactante tem papel importante na determinação de sua eficiência, principalmente em emulsões do tipo água-em-óleo. Em tais emulsões parte lipofílica volta-se para a fase contínua, onde exerce a função de barreira estérica contra a coalescência das partículas. Além disso, surfactantes com cadeias lipofílicas curtas têm se mostrado menos eficientes em evitar a floculação em emulsões principalmente do tipo água-em-óleo (LEAL-CALDERON e POULIN, 1999).

2.9.3 ESTABILIDADE DE UMA EMULSÃO

A estabilidade de uma emulsão pode ser afetada por diversos fatores. Porém todas as instabilidades conduzem aos mesmos fenômenos: Quebra da emulsão ou Inversão de fases.

A quebra da emulsão é geralmente quantificada pela taxa em que ocorre o processo de coalescência, resultando no aumento do diâmetro médio e diminuição do número de partículas presentes. Além disso, em casos extremos, pode haver coalescência completa entre as partículas forçando a separação de fases em duas camadas distintas de líquido.

Já a inversão consiste na troca entre as fases, ou seja, a fase dispersa torna-se contínua e a fase contínua torna-se dispersa. Este efeito é uma instabilidade observada apenas em emulsões concentradas, onde o volume da fase dispersa encontra-se próximo ou superior ao volume da fase contínua (ADAMSON e GAST, 1997).

A taxa em que ocorre a quebra da emulsão e, conseqüentemente, a instabilidade, depende principalmente das características que serão descritas a seguir (CREVECOEUR, 1997).

2.9.3.1 NATUREZA DO FILME INTERFACIAL

As partículas dispersas em uma emulsão estão em constante movimento, conseqüentemente em constante colisão umas com as outras. Se durante uma colisão, o filme interfacial que envolve as duas partículas se rompe, elas coalescem para formar uma única partícula com a soma dos dois volumes. A diminuição do número de partículas e da área interfacial resulta no decréscimo da energia livre do sistema. A resistência mecânica do filme interfacial é um fator determinante da estabilidade de uma emulsão. Esta resistência, principalmente à ruptura, pode ser aumentada com o uso de surfactantes que possuam forças atrativas intermoleculares laterais.

2.9.3.2 A EXISTÊNCIA DE UMA BARREIRA ELÉTRICA OU ESTÉRICA

Um importante mecanismo de estabilização é a presença de barreiras elétricas ou estéricas na superfície externa das partículas dispersas, tais barreiras impedem que duas partículas se aproximem excessivamente e coalesçam.

Para emulsões do tipo óleo-em-água (O/W), o uso de barreiras elétricas é mais comum na estabilização. As cargas na superfície podem ser a parte hidrofílica iônica de um surfactante absorvido na interface ou ainda podem ser pequenas partículas sólidas relativamente insolúveis nas duas fases com alta densidade de carga. As partículas encontram na interface líquida entre as fases, a posição de menor energia do sistema, sendo então absorvidas nesta região.

As emulsões do tipo água-em-óleo (W/O) também podem ser estabilizadas com a adição de partículas sólidas insolúveis, porém o mecanismo mais utilizado é o uso de barreiras estéricas. A presença de grupos no filme interfacial que, devido à aproximação de duas partículas, são forçados a assumir uma posição conformacional de alta energia, representa uma eficiente barreira estérica. Cadeias alquílicas longas, extendidas no interior da fase orgânica contínua, oferecem tal barreira.

2.9.3.3 VISCOSIDADE DA FASE CONTÍNUA

Em emulsões diluídas de partículas relativamente esféricas, é possível aplicar a Lei de Stokes para descrever o comportamento do Coeficiente de Difusão (D) das partículas no meio contínuo como mostra a Equação 2.7 (ROBINS, 2000).

$$D = k.T / (6.p.\mu.r) \quad (2.7)$$

Onde:

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

r = raio da partícula

Nota-se que um aumento na viscosidade da fase contínua (μ) resulta na diminuição do coeficiente de difusão (D). Reduzir o coeficiente de difusão significa reduzir o movimento das partículas, limitando assim as colisões e conseqüentemente a coalescência. Além disso, a redução na mobilidade das partículas acarreta na diminuição dos efeitos de sedimentação e flotação, ocasionada pela diferença na densidade das fases contínua e dispersa.

2.9.3.4 A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA (DTP)

Grandes partículas têm menor área interfacial específica do que pequenas, desta forma, as maiores são termodinamicamente mais estáveis que as menores, ou seja, a estabilidade da emulsão depende diretamente da DTP.

Além da coalescência direta entre as partículas, o fenômeno conhecido como “Ostwald Ripening”, também eleva o diâmetro médio das partículas. Este fenômeno sofre grandes alterações em decorrência da DTP, uma vez que partículas menores são absorvidas pelas

maiores. Desse ponto de vista, uma emulsão com DTP monodispersa é mais estável do que uma tendo o mesmo tamanho médio de partícula, mas com alguma dispersão na DTP.

2.9.3.5 A RAZÃO ENTRE O VOLUME DAS FASES

Quanto maior o volume da fase dispersa em relação à contínua, maior a área interfacial e a energia livre do sistema, ou seja, menor a estabilidade termodinâmica da emulsão.

2.9.3.6 TEMPERATURA

Mudanças na temperatura causam também alterações na tensão interfacial, na viscosidade, na solubilidade relativa do surfactante nas duas fases e na agitação térmica das partículas dispersas. Normalmente os surfactantes têm sua máxima atividade próxima à temperatura de maior solubilidade na fase contínua.

2.9.3.7 AS DENSIDADES DAS DUAS FASES

A Formação de Creme (flotação) ou a sedimentação podem ocorrer em sistemas dispersos onde as fases possuem diferença expressiva na densidade. Ambos os efeitos levam a coalescência e separação de fases, Adamson e Gast (1997) e Robins (2000), porém são observados apenas na ausência ou insuficiência de agitação.

2.9.3.8 A PRESENÇA DE ELETRÓLITOS

A presença de eletrólitos na fase aquosa afeta diretamente a eficiência dos surfactantes ou das barreiras elétricas obtidas com o uso de partículas sólidas insolúveis.

No caso de emulsões do tipo óleo-em-água (O/W) a presença de eletrólitos na fase contínua aquosa diminui a estabilidade da emulsão, promovendo um desbalanceamento das cargas que formam a barreira elétrica.

As emulsões do tipo água-em-óleo (W/O) utilizando surfactantes iônicos, por sua vez, têm a estabilidade fortemente aumentada pela adição de eletrólitos à fase aquosa dispersa, principalmente se este for o mesmo íon liberado na dissociação da parte polar do surfactante. Por exemplo, se o surfactante possui um íon Na^+ dissociável, a adição de NaCl à fase aquosa aumenta a troca de contra-íons, diminuindo a repulsão entre as cabeças polares do surfactante e permitindo que estas se aproximem ainda mais no interior das gotículas de água. Este efeito permite a formação de partículas com menor tamanho (CREVECOEUR *et al.*, 1999).

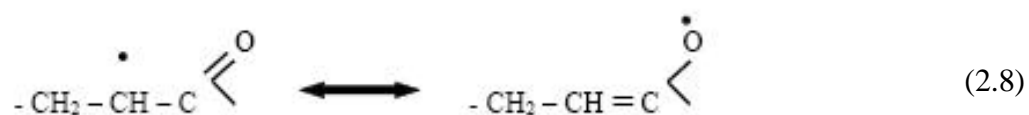
2.9.4 EFEITO DO SURFACTANTE NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

Para auxiliar a formação e estabilidade da emulsão formada na produção do poliestireno expansível contendo em conjunto água e pentano como agentes de expansão, utilizam-se surfactantes solúveis em estireno. A presença de tais surfactantes causa alterações na cinética da reação de polimerização, via radicais livres, do estireno.

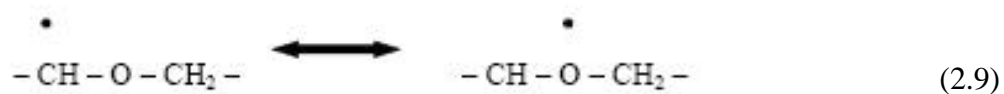
Crevecoeur (1997) estudou o efeito de alguns surfactantes na cinética de polimerização do estireno, acompanhando a conversão ao longo do tempo para os diferentes sistemas. Os resultados deixam claro o efeito de retardamento na conversão, observado principalmente para conversões superiores a 50%.

A hipótese proposta foi a de que o efeito retardante teria origem na capacidade das moléculas de surfactante de cercar e estabilizar radicais livres, mantendo-os relativamente presos. Este efeito afeta principalmente radicais livres de cadeia longa, como ocorre durante o Efeito Trommsdorff ou Efeito Gel, a altas conversões. Esta capacidade de reter os radicais se deve à estabilização dos mesmos pela estrutura ressonante de alguns surfactantes.

A maior influência foi observada para surfactantes contendo grupos éster como o Bis(2-etil exil) sulfosuccinato de sódio, que estabilizam os radicais por um efeito do tipo ilustrado abaixo na Equação 2.8.



A seguir vieram os copolímeros de poliestireno/polietileno óxido (PS/PEO), que estabilizam os radicais em função de seus grupos etóxi, da seguinte maneira, como mostra a Equação 2.9.



Observou-se uma influência desprezível na cinética quando o surfactante utilizado não possuía hétero átomos ou outros grupos com capacidade para estabilizar os radicais.

2.10 O POLIESTIRENO E SUA CADEIA DE RECICLAGEM

2.10.1 INTRODUÇÃO

O Brasil, quando comparado com países mais desenvolvidos, apresenta um consumo baixo de polímeros por habitante. Enquanto se consome 41 kg/habitante-ano, Estados Unidos e Japão consomem respectivamente 70 e 54 kg/habitante-ano (CEPIS, 1995). Os mais utilizados são, em ordem decrescente, o polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP) e o poliestireno (PS).

Segundo o Instituto do PVC (2000), o Brasil gera em torno de 570.000 t/ano de resíduos plásticos, o que significa dentro de todos os rejeitos gerados anualmente, algo próximo a 6% em massa, como pode ser observado na Figura 2.7.

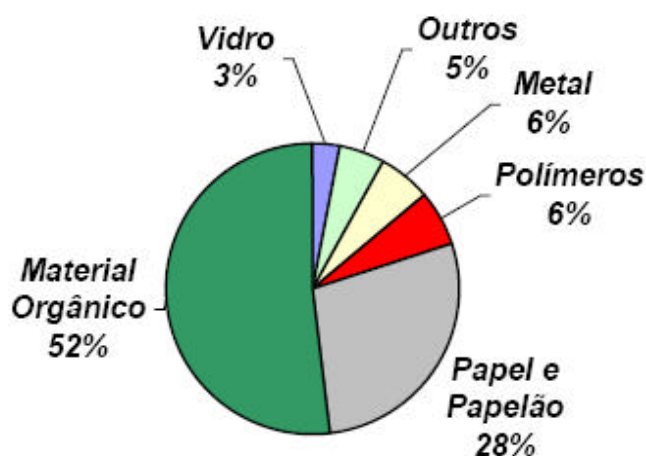


Figura 2.7 - Constituição dos resíduos gerados no Brasil (INSTITUTO DO PVC, 2000).

Apesar de o Brasil apresentar menor consumo de polímeros por habitante em comparação a outros países, mesmo assim, os plásticos têm atraído a atenção da comunidade em geral, por serem materiais descartáveis e de grande emprego, caracterizando-se como um poluidor em potencial.

O principal agravante deste rejeito é que apesar da baixa porcentagem mássica, os polímeros ocupam até 20% do volume dos rejeitos municipais, tornando necessária a aquisição cada vez maior de áreas para disposição final. Isto contribui com a poluição visual e o aumento dos custos, tanto para esta disposição final quanto para o transporte e armazenamento (SCHLISCHTING, 2003).

Quando os polímeros são depositados em aterros, os problemas aumentam ainda mais. Os rejeitos poliméricos dificultam a compactação dos mesmos e prejudicam a degradação dos materiais orgânicos presentes, através da formação de camadas impermeáveis. Outro fator importante é a queima indiscriminada dos polímeros, que em contato com o meio ambiente leva a formação de substâncias tóxicas, tais como ácido clorídrico e dioxinas, no caso do poli(cloreto de vinila), sem falar no lento processo de degradação dos polímeros, o que faz com que estes permaneçam durante muito tempo nos lixões e aterros, agravando ainda mais a situação (CEMPRE, 1999; CEPIS, 1995 e FORLIN e FARIA, 2002).

Resumindo, Calderoni (1999), Tomra (2002) e CEPIS (1995), os resíduos de polímeros são responsáveis pelos seguintes problemas:

- a) Aumento no tamanho dos lixões e aterros;
- b) Má compactação dos aterros;
- c) Interferência na degradação da matéria orgânica;
- d) Formação de substâncias tóxicas;
- e) Poluição visual.

2.10.2 RECICLAGEM/REAPROVEITAMENTO DO EPS

Na busca de novos métodos e materiais alternativos mais eficientes, justificados pela necessidade da redução de custos e aumento de competitividade da indústria, a reciclagem de materiais que são rejeitados do processo de fabricação do poliestireno expansível (EPS), vem a contribuir com necessidades de mercado e conseqüentemente ajudar no desenvolvimento do país.

Esta contribuição ocorre evitando o mau uso dos resíduos, que atualmente são depositados em aterros sanitários ou lixões sem nenhum controle e que devido ao grande volume ocupado e a dificuldade de se evitar que esses se espalhem por ação eólica, causam danos ao meio ambiente. Outro aspecto é o gasto com energia associado ao processo de fabricação de poliestireno expandido, que no caso da reciclagem, pode permitir redução de insumo (eletricidade, combustível, etc.) já que várias etapas iniciais da fabricação da matéria-prima virgem podem ser eliminadas ao reutilizá-lo como matéria-prima na etapa de moldagem ou reincorporando-o ao processo de polimerização como carga, conforme estudos efetuados por Schlischtig (2003). Deve-se considerar que o poliestireno expandido é obtido a partir do petróleo, que é um recurso mineral natural esgotável, e sua reciclagem implica em uma melhor utilização deste insumo energético.

Segundo as pesquisas efetuadas pela ABRAPEX, os resíduos de EPS representam apenas 0,1% do lixo gerado no Brasil, o que não deve ser um problema, pois a reciclagem deste produto deve ser encarada como responsabilidade de todos, lembrando que o EPS não destrói a camada de ozônio, não contamina o solo, ar ou água, fungos e bactérias não o atacam, em sua moldagem, consome pouca energia e não gera resíduo.

A ABRAPEX orienta os fabricantes de EPS que existem vários processos de reciclagem ou reutilização do EPS, dos quais se destacam:

A) GERAÇÃO DE ENERGIA

A energia contida em 1 (um) kg de plástico é equivalente à contida em 1 kg de óleo combustível. Cerca de 15% da reciclagem de plásticos na Europa Ocidental é realizada via reciclagem energética. Os produtos fabricados com EPS, ao serem queimados em usinas térmicas a 1.000 °C, para geração de energia, se transformam em gás carbônico e vapor d'água, elementos que fazem parte da natureza. Testes em escala real na Europa comprovaram os bons resultados da viabilidade técnica, econômica e ambiental da co-combustão dos resíduos de plásticos com carvão, turfa e madeira tanto técnica e econômica como ambientalmente. Queima de plásticos em processos de reciclagem energética reduz o uso de combustíveis (economia de recursos naturais).

B) MATÉRIA-PRIMA

Os produtos finais de EPS podem ser reciclados e novamente transformados em matéria-prima.

C) AERAÇÃO DO SOLO

O uso do EPS incorporado à argila faz com que a água penetre mais facilmente no solo, levando adubo para as raízes. Na jardinagem pode ser utilizado junto com a brita como substrato para plantas, especialmente as orquídeas. Em gramados e campos de futebol, permite a drenagem das águas pluviais.

D) CONCRETO LEVE

O concreto leve de EPS é um concreto do tipo cimento/areia, que utiliza o EPS moído no lugar da pedra britada. A mistura cimento areia se solidifica, envolvendo as partículas de EPS, proporcionando um concreto de baixa densidade aparente, e de múltiplas utilidades. Toda parte da construção convencional que não exige materiais de alta resistência, pode ser feita com esse concreto, além de pré-moldados leves que não sejam estruturais, caracterizando-se ainda por um custo menor que as argamassas e concretos utilizados normalmente.

2.11 MERCADO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

2.11.1 INTRODUÇÃO

As previsões de mercado mundial de consumo de EPS demonstram uma projeção nas taxas de crescimento de 3,9% para Europa, 4,9% para a Nafta (Canadá, Estados Unidos e México), 5,7% para a região asiática, 5,9% para América do Sul e, finalmente 3,6% para o resto do mundo nos próximos 12, anos a partir de 2003. A participação da América do Sul no consumo de EPS é pequena, porém significativa, sendo uma das regiões mais dinâmicas no mundo neste segmento, somente suplantada pela região asiática. Este desempenho decorre, principalmente, dos países do Mercosul, com capacidade instalada de 107.500 toneladas (ABRAPEX, 2005).

Quanto à capacidade instalada na produção do EPS, por região mundial, a velocidade de crescimento na região asiática foi ainda maior, uma vez que os projetos se concentraram, basicamente, naquela área (Figura 2.8). Atualmente, a Ásia é a principal região produtora de EPS, respondendo por 55% da capacidade instalada mundial, onde o Japão é o líder daquele continente, sendo que em 1995 a capacidade instalada era de 37%.

Capacidade Global de EPS: 5.200 kt

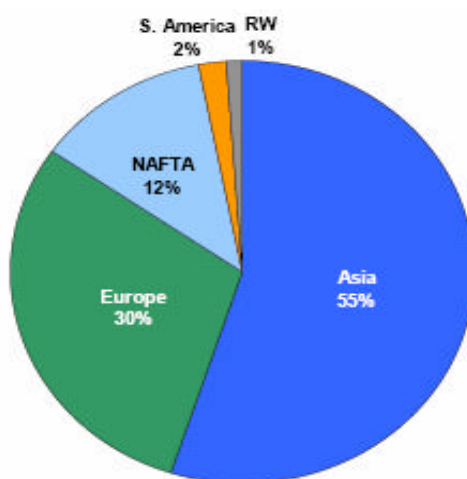


Figura 2.8 - Capacidade mundial instalada (ABRAPEX, 2005).

O desempenho do mercado total de EPS, por segmento de aplicação, na América Latina, durante o período de 1999 até 2005 pode ser observado na Figura 2.9.

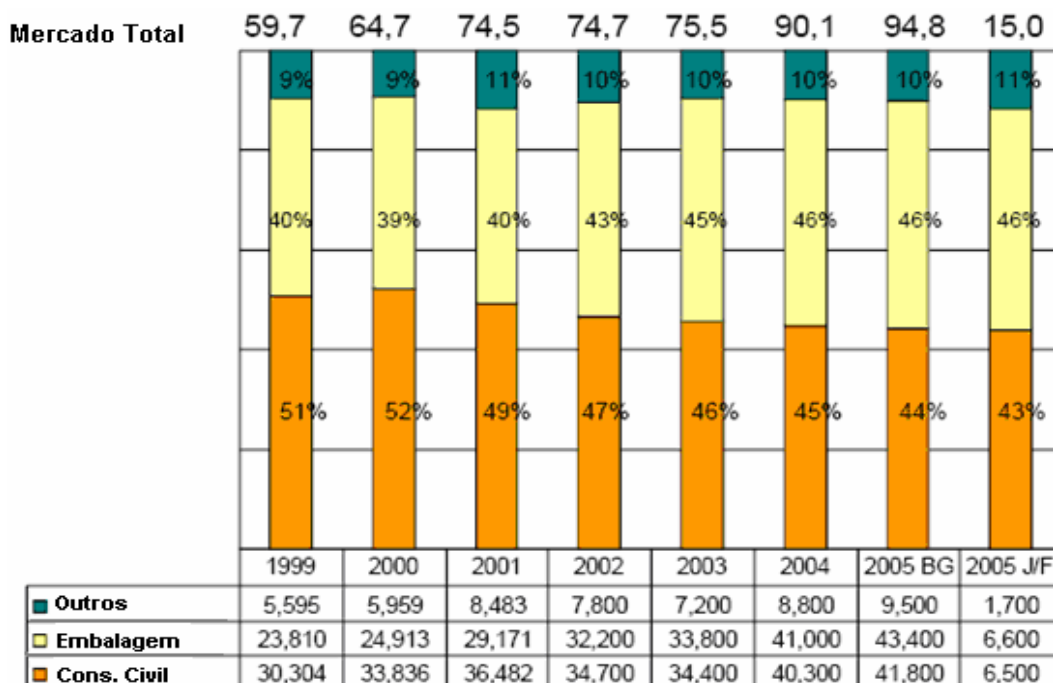


Figura 2.9 - Mercado de EPS por segmento na América Latina (ABRAPEX, 2005).

Nas Figuras 2.10 e 2.11 estão representadas o consumo de EPS por segmento respectivamente nas principais regiões de América Latina.

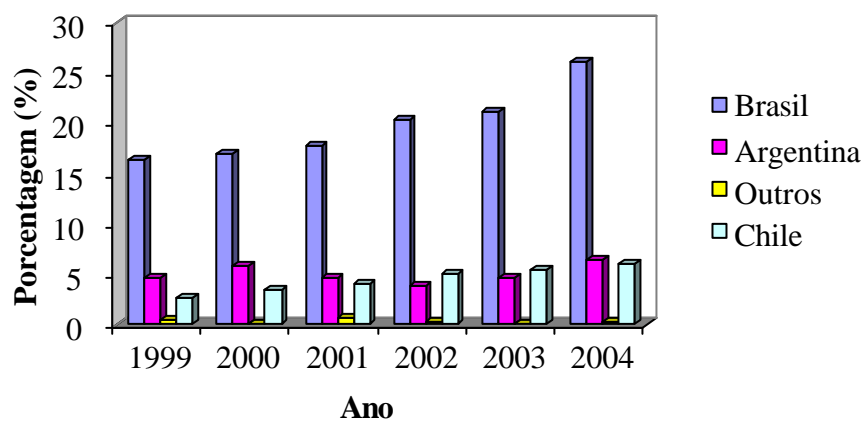


Figura 2.10 - Consumo do EPS em embalagens por região da América Latina (ABRAPEX, 2005).

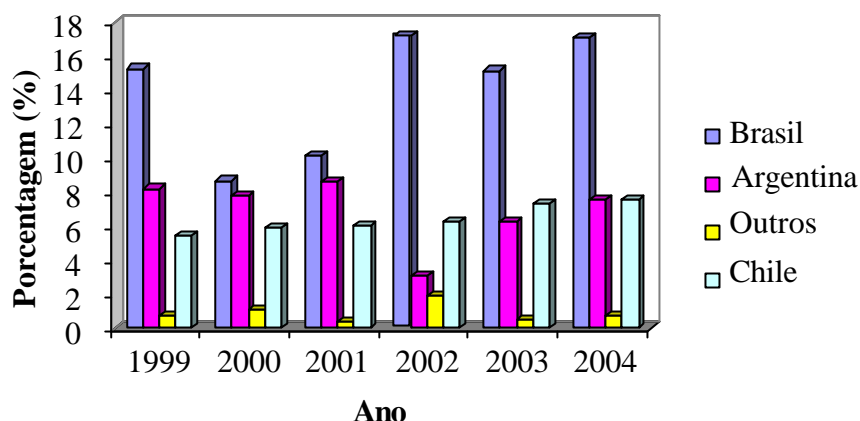


Figura 2.11 - Consumo do EPS em construção civil por região da América Latina (ABRAPEX, 2005).

Segundo dados da ABRAPEX, no ano de 2000, dentre o total de poliestireno produzido no Brasil, 38.300 toneladas foi do tipo expansível, distribuídas em diversos municípios, sendo o de São Paulo (SP) o maior transformador com 13.333 toneladas, seguido pelo município de Joinville (SC), com 8.600 toneladas, como pode ser observado na Figura 2.12.

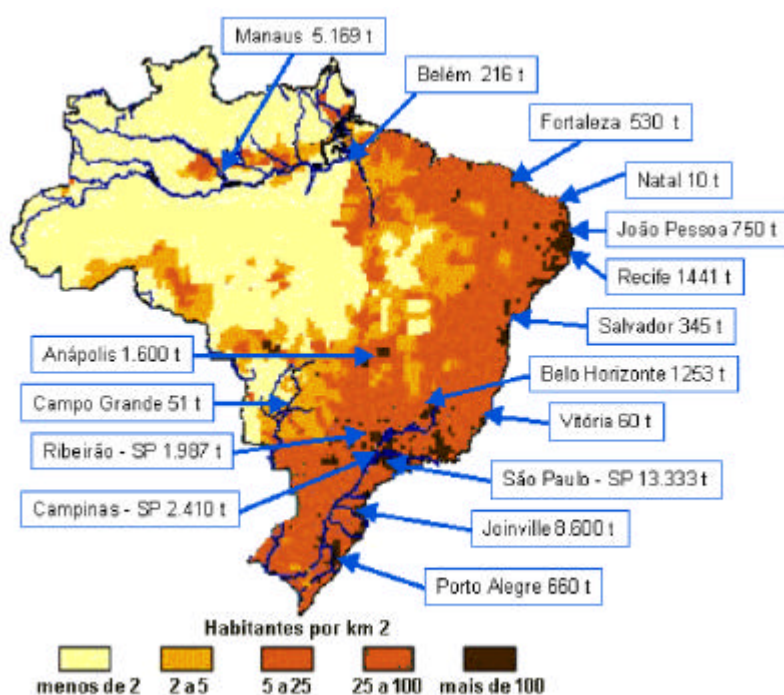


Figura 2.12 - Produção de EPS no Brasil (ABRAPEX, 2000).

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia, equipamentos, reagentes e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, este capítulo foi dividido em seis seções.

A primeira seção apresenta uma breve descrição dos reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores; na segunda, são descritas as unidades experimentais, bem como, os acessórios utilizados; a terceira parte trata da descrição do sistema de aspersão industrial utilizado para a pulverização de um dos agentes de expansão (a água); a quarta descreve o equipamento de pré-expansão utilizado; na quinta seção, os procedimentos para a obtenção e pré-expansão do material produzido e finalmente, a sexta seção aborda as técnicas utilizadas para a caracterização do material resultante deste trabalho, bem como, descreve o *software* utilizado para avaliar qualitativa e quantitativamente a maneira como os agentes de expansão se distribuem na matriz polimérica.

3.2 REAGENTES

O monômero utilizado neste trabalho foi o estireno, o qual foi fornecido pela empresa Termotécnica Ltda. e adquirido da Innova S.A., com grau de pureza superior a 99,5%, e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm.

O poliestireno convencional utilizado (partículas denominadas industrialmente de finos e que possuem diâmetros abaixo do interesse comercial) foi também fornecido pela Termotécnica Ltda., com peso molecular médio ponderal de 180.000 g/gmol e tamanhos de partículas entre 500 a 700 micrômetros.

Como iniciador, foi adotado o peróxido de benzoíla, BPO, (75% de oxigênio ativo, 25% de água e tempo de meia-vida de uma hora a 92°C) e o peróxido de terc-butila, PTB, (tempo de meia-vida de uma hora a 122°C), fornecidos pela empresa Elf Atochem Chemicals, em qualidade *p. a.*.

O agente estabilizante da suspensão utilizado foi o poli(pirrolidona vinílica), PVP, com valor K-90 e com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/gmol, fornecido pela empresa Sul Polímeros Ltda.

A água utilizada como meio contínuo para a suspensão foi destilada.

O cloreto de sódio (NaCl) em qualidade *p.a.*, fornecido pela empresa Nuclear Química, foi empregado no preparo de um dos agentes de expansão, o qual consiste de uma solução de 0,9% em massa do NaCl em água destilada.

O surfactante empregado foi o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio, AOT, em solução de álcool etílico de 60% em massa.

O pentano utilizado foi fornecido pela empresa Ipiranga S.A.

Para aspersão do agente de expansão e inertização do meio, foi utilizado nitrogênio gasoso. Vale acrescentar que todos os reagentes acima descritos foram utilizados como recebidos.

3.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS

As unidades experimentais aqui descritas, as quais foram utilizadas para a realização dos experimentos de produção e expansão do material em estudo, estão alocadas no Laboratório de Controle de Processos - LCP, do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Cabe ressaltar, que a unidade experimental A foi utilizada para a produção e acerto de parâmetros reacionais do WEPS (*water expandable polystyrene*), o qual utiliza apenas a água como agente de expansão. Já a unidade B, foi utilizada para a produção do poliestireno expandido, o qual utiliza em conjunto a água e o pentano como agentes de expansão.

3.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL A

A unidade experimental utilizada para a realização dos experimentos iniciais é constituída de um reator piloto do tipo batelada encamisado e agitado, construído em vidro de borossilicato (FGG Equipamentos Científicos), com ausência de chicanas internas, volume total de um litro e diâmetro de 100 mm.

A tampa deste reator possui entrada para a haste do agitador e um orifício que permite acesso ao meio reacional para realização de amostragem e carga dos reagentes. Existem ainda dois outros orifícios por onde são introduzidos: um termopar do tipo J da marca EroEletronic, o qual fica em contato direto com o meio reacional e exibe o valor da temperatura em °C e um tubo de vidro por onde é injetado nitrogênio a fim de tornar o meio reacional livre de oxigênio, causador de inibição na polimerização.

Um agitador com impelidor tipo hélice tripla, com diâmetro total de giro de 60 mm. A distância entre o impelidor do agitador e o fundo e a lateral do reator é de 20 mm e sua haste possui inclinação de 20° em relação à vertical. Esta inclinação descentraliza o impelidor do agitador, minimizando o efeito de vórtice que é gerado pela ausência de chicanas no reator e aumentando a turbulência no meio reacional, necessária à manutenção da dispersão na fase de polimerização em suspensão.

O controle da agitação é realizado por meio de um variador de frequência da marca μ line-WEG, com precisão de ± 5 rpm, conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv, marca Eberle com possibilidade de taxas de agitação de 0 a 4.000 rpm. A manipulação da velocidade angular do agitador é feita através de um tacômetro digital da marca TacoTron modelo TD2004-C com sensor óptico.

A manipulação da temperatura do meio reacional é feita pela circulação de água através da camisa do reator, sendo que esta água é aquecida por meio de um banho termostático modelo MQBTCA-100, da marca MicroQuímica, possuindo um sistema de controle proporcional-integral-derivativo (PID).

Além desses equipamentos, existe ainda um reservatório de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, sendo que sua alimentação é controlada por meio de uma válvula manual. Para evitar que o nitrogênio injetado no meio reacional arraste vapores do monômero, se utiliza um condensador resfriado a água e conectado a um dos bocais do reator.

Tanto o reator quanto os equipamentos auxiliares na produção do material estão esquematizados na Figura 3.1. Na Figura 3.2 pode-se observar o reator com mais detalhes.

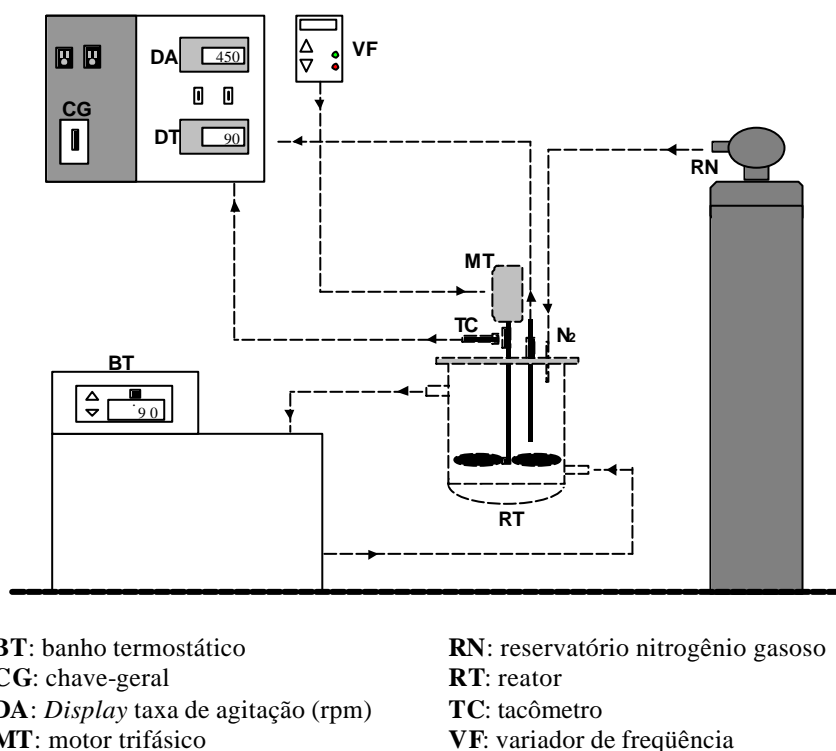


Figura 3.1 - Equipamento para produção do material – Unidade experimental A (GONÇALVES, 2003).

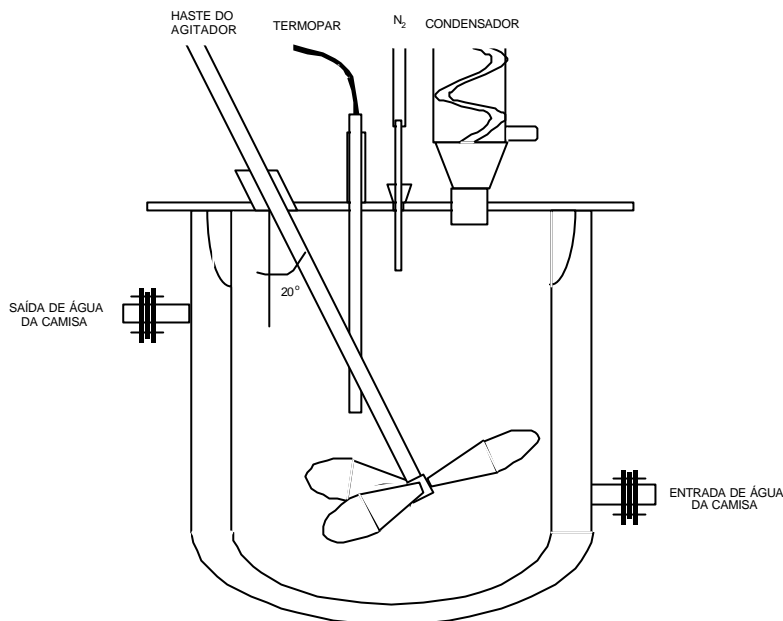


Figura 3.2 - Detalhe do reator da Unidade experimental A (GONÇALVES, 2003).

3.3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL B

Na segunda parte dos experimentos, foi utilizada a unidade experimental B (Figura 3.3), de maior porte que a Unidade Experimental A, objetivando promover a incorporação dos dois agentes de expansão, a água e o pentano e avaliar o material produzido frente à ampliação de escala de produção e, com isso, obter condições operacionais mais próximas das aplicadas na indústria.

Essa unidade possibilita ao operador um melhor controle do processo, visto que o mesmo é realizado através de um sistema remoto de aquisição de dados, o qual monitora e controla a temperatura e a frequência de agitação. O controle do sistema é realizado através de um microcomputador, uma placa de aquisição de dados AD/DA, marca Data Translation, modelo DT2812, e *software* para processamento em tempo real desenvolvido no próprio Laboratório de Controle de Processos.

O sistema reacional conta com um reator construído em aço inoxidável AISI 316L, com capacidade de 5L. O sistema de aquecimento e resfriamento é realizado através de um trocador de calor a placas, da série M, marca Alfa Laval, com fluido circulando na camisa do reator, esta construída em aço inoxidável AISI 304. O vapor para aquecimento do sistema é

fornecido por uma caldeira a gás com capacidade de 300 kg/h de vapor a 8 kgf/cm² e alimentado na linha a 4 kgf/cm². O resfriamento de água é feito à temperatura ambiente, através da rede hidráulica instalada.

O sistema de agitação da unidade conta com uma haste em que na parte superior localizam-se duas pás chatas, que formam um ângulo de 20° em relação à horizontal, e na base três pás tipo hélice. O sistema é acionado por um inversor de frequência, marca SIEMENS, modelo Microline, com transmissão/recepção de dados em linha, de 1 a 5 V, 4 a 20 mA ou digital, acoplado a um motor Eberle, trifásico, 220 V, com potência de 1/3 cv, com velocidade de rotação variável.

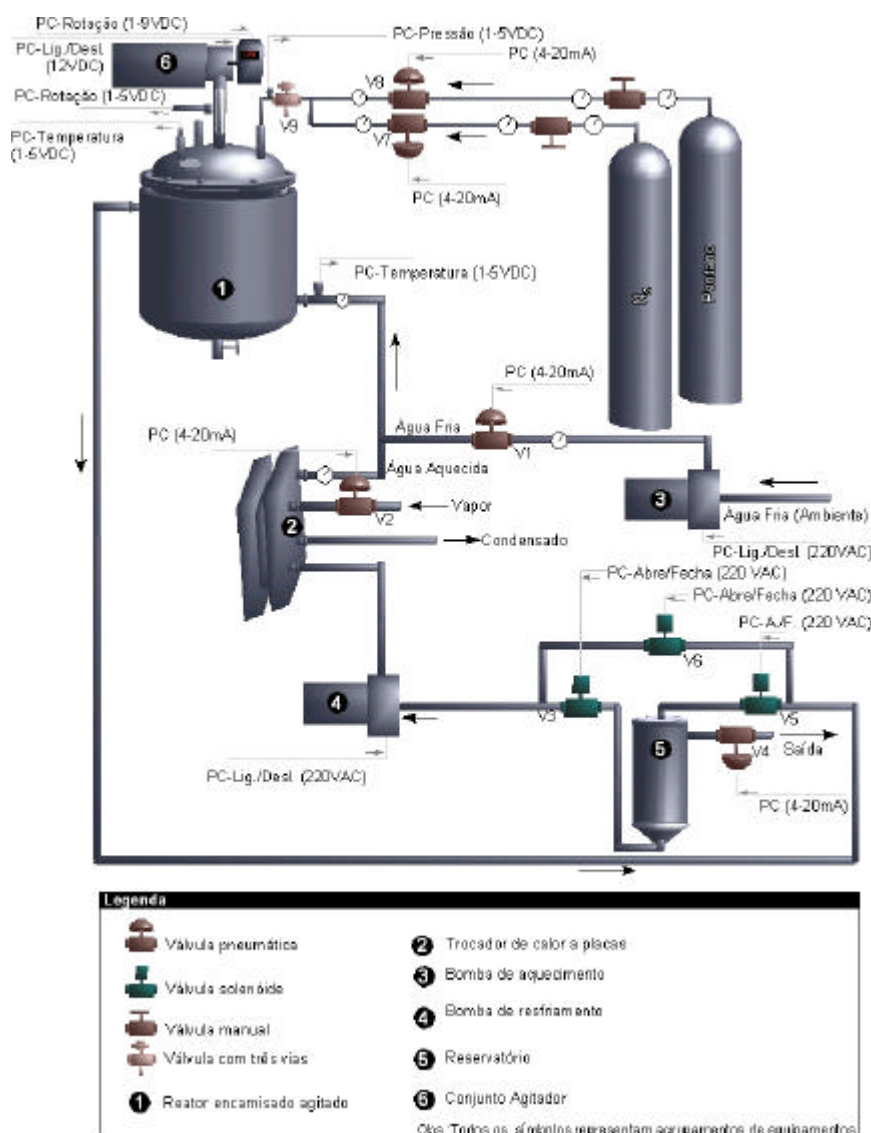


Figura 3.3 - Equipamento para produção do material – Unidade experimental B (MAZZUCCO, 2001).

Na Figura 3.4 pode-se observar o reator da unidade experimental B, descrita acima, com mais detalhes e na Figura 3.5, o sistema remoto de controle utilizado.

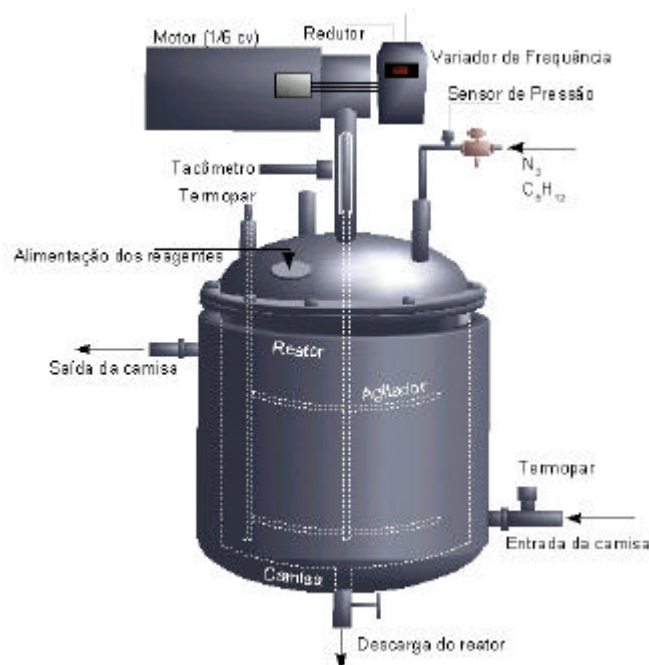


Figura 3.4 - Detalhe do reator da Unidade experimental B (MAZZUCCO, 2001).

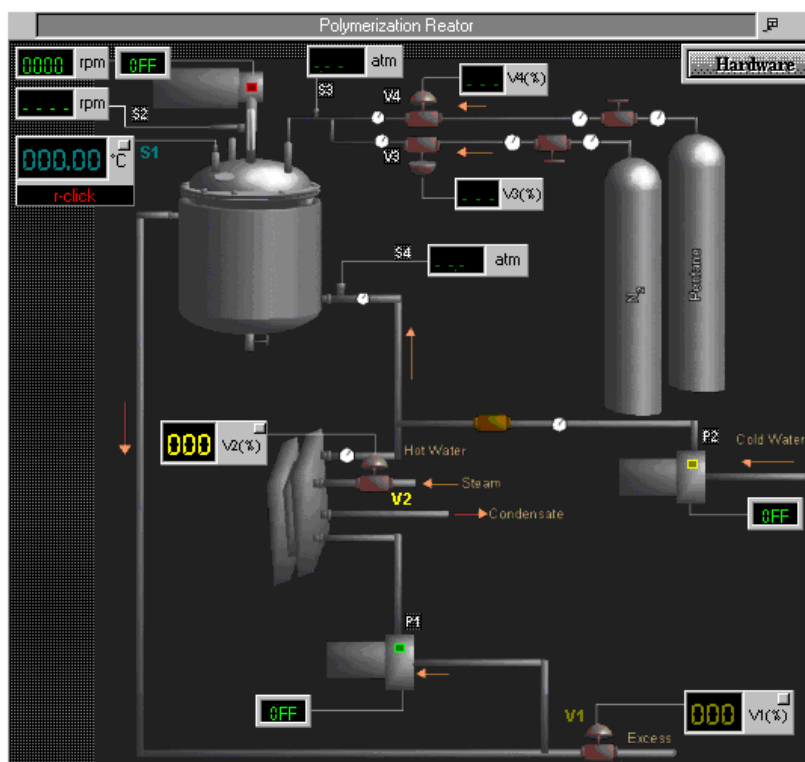


Figura 3.5 - Sistema remoto de controle (MAZZUCCO, 2001).

3.4 EQUIPAMENTO DE ASPERSÃO

Trata-se aqui da descrição do equipamento utilizado para aspergir um dos agentes de expansão utilizados: água. Pelo fato do equipamento ser comum às duas unidades experimentais utilizadas, este será detalhado separadamente.

Foi utilizado um bico de aspersão da marca Umicontrol modelo UM-10, em aço inox 316, com uma saída pela qual a nebulização é feita na forma de cone com 20° de abertura e duas entradas; uma para o nitrogênio gasoso e a outra para a água (agente de expansão). Ainda faz parte do equipamento de aspersão uma bureta graduada com capacidade de 100 mL. O nitrogênio gasoso é fornecido através de um reservatório que fica localizado ao lado dos reatores.

A Figura 3.6(a) mostra um esquema do bico de aspersão e especifica suas dimensões (em milímetros) e a Figura 3.6(b) mostra o reservatório de líquido numa altura Y acima do equipamento.

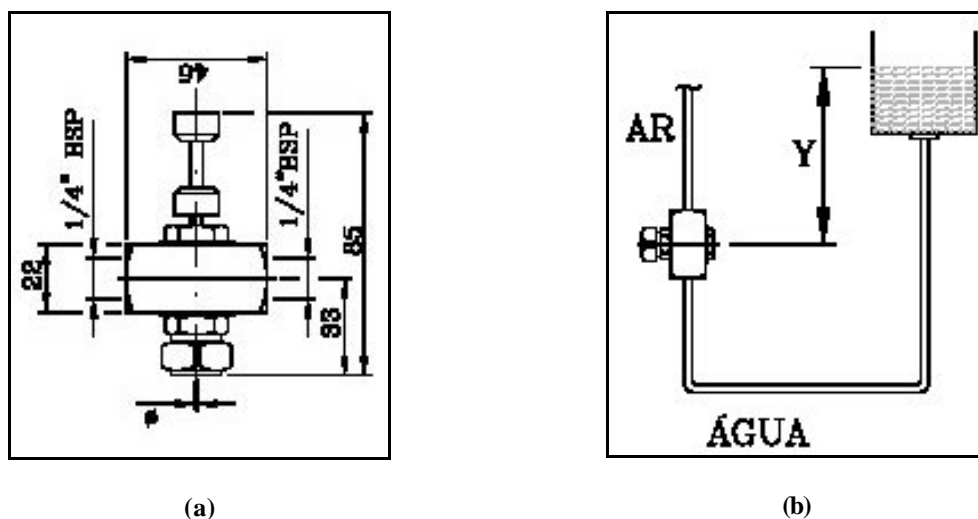


Figura 3.6 - Esquema do bico de aspersão e suas dimensões em milímetros (GONÇALVES, 2003).

O sistema utiliza nitrogênio gasoso para promover a pulverização, e opera por gravidade. O reservatório de líquido é posicionado numa altura “x” acima do bico e a pressão da coluna de água agirá contra a pressão de nitrogênio.

Nos experimentos realizados, a bureta com o agente de expansão (água) foi posicionada em uma altura pré-determinada e acima do bocal do reator, onde o sistema aspersor é conectado. Após a homogeneização da mistura estireno/poliestireno/agente reticulante/surfactante, a saída do reservatório foi aberta e a aspersão iniciada. Quando a quantidade necessária foi aspergida, a saída foi fechada e o sistema desconectado do bocal do reator.

A Figura 3.7 mostra um esquema do sistema de aspersão adaptado sobre a tampa do reator na unidade experimental A.

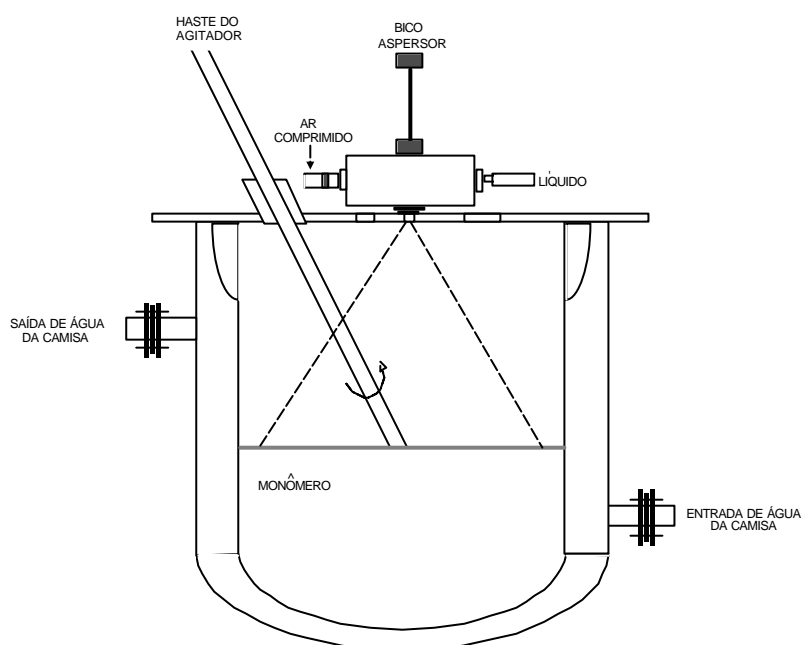
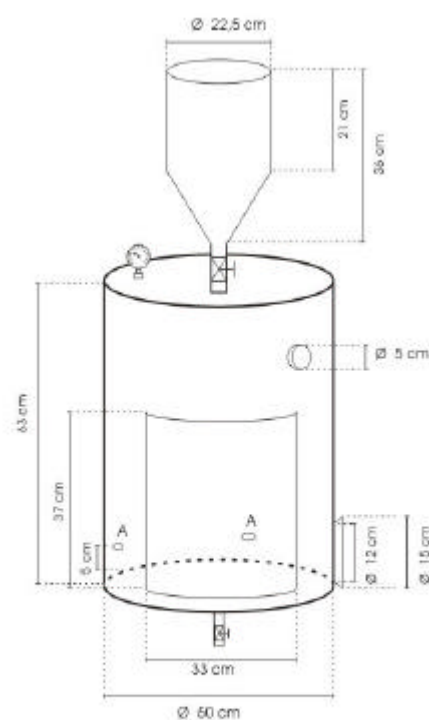


Figura 3.7 - Esquema do bico aspersor adaptado sobre a tampa do reator (GONÇALVES, 2003).

3.5 SISTEMA PARA PRÉ-EXPANSÃO

Como é necessária mais energia para que seja expandido o poliestireno expansível produzido através da metodologia proposta, a qual utilizou em conjunto a água e o pentano como agentes de expansão, foi necessária a construção de um equipamento de pré-expansão. O princípio de funcionamento dos pré-expansores industriais foi aplicado na construção do pré-expansor utilizado nos experimentos.

O vapor para aquecimento do sistema é fornecido por uma caldeira a gás com capacidade de 300 kg/h de vapor a 8 kgf/cm² e alimentado na linha a 4 kgf/cm². O controle da temperatura é feito através de um termômetro digital acoplado na parte superior. A pressão do vapor fornecida é medida através de dois manômetros, um localizado na entrada da linha de vapor do expansor e outro conectado na parte superior, o qual fornece a pressão interna do equipamento. As Figuras 3.8 a 3.10 mostram em detalhes o equipamento de pré-expansão.



A - Orifício de entrada de vapor

Obs.: Todos os Ø cotados referem-se a medidas internas

Figura 3.8 - Representação esquemática do equipamento Pré-Expansor.

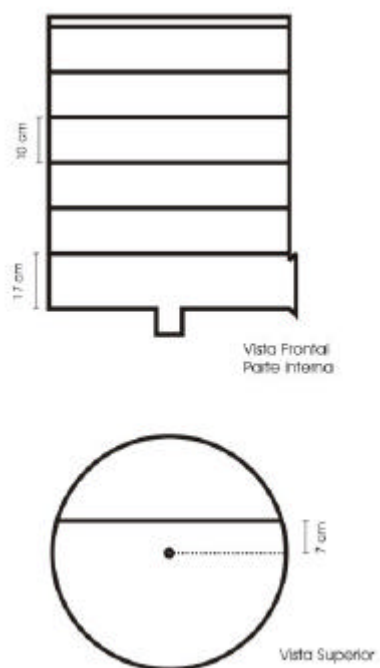


Figura 3.9 - Detalhamento do esquema das chicanas do equipamento Pré-Expansor.



Figura 3.10 - Detalhamento do esquema das pás do equipamento Pré-Expansor.

3.6 OBTENÇÃO E PRÉ-EXPANSÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

3.6.1 UTILIZANDO ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO (WEPS)

Basicamente, o procedimento de produção seguiu os seguintes passos:

1. Primeiramente o estireno foi adicionado no reator e aquecido até a temperatura de 50°C. Foi então adicionado, o poliestireno convencional e o agente reticulante sob agitação inicial de 300 rpm. À parte, a água destilada usada como meio contínuo, foi também aquecida a 50°C e o agente de expansão foi separadamente preparado. Este, constituído de uma solução de cloreto de sódio em água destilada a 0,9% em massa, foi carregado em uma bureta graduada com capacidade para 100 mL.
2. Após homogeneização da mistura estireno/poliestireno/agente/reticulante /surfactante, o agente de expansão foi aspergido sobre a mistura sob agitação e, em seguida, a suspensão foi formada pela adição do meio contínuo a 50°C e agitada a uma taxa constante de 450 rpm.
3. Os iniciadores (BPO e PTB) foram adicionados em 90°C e o agente estabilizante da suspensão foi adicionado no tempo requerido. A temperatura foi mantida em 90°C até atingida as quatro horas de reação. O material foi então descarregado do reator. As pérolas de poliestireno expansível foram lavadas, secas e passaram por separação granulométrica.

3.6.2 UTILIZANDO EM CONJUNTO A ÁGUA E PENTANO COMO AGENTES DE EXPANSÃO

O processo para a produção do material em estudo, será bastante semelhante a produção do WEPS, tendo como diferencial a adição conjunta dos agentes de expansão e a unidade experimental utilizada, a qual possui maior volume e é adaptada para uso do pentano.

Para a obtenção do polímero, o estireno foi aquecido até a temperatura de 50°C. Foram então adicionados o poliestireno convencional e o agente reticulante sob agitação de 200 rpm. À parte, a água destilada usada como meio contínuo, com estabilizantes da suspensão, foi aquecida também a 50°C e um dos agentes de expansão (água) foi preparado separadamente. Este, constituído de uma solução de cloreto de sódio em água destilada a 0,9% em massa, foi carregado em uma bureta graduada com capacidade para 100 mL.

Após homogeneização da mistura estireno/poliestireno/agente reticulante/surfactante, o agente de expansão (água) foi aspergido sobre a mistura sob agitação e, em seguida, a suspensão foi formada pela adição do meio contínuo a 50°C. Os iniciadores foram então adicionados e os parâmetros de agitação e temperatura foram alterados para 300 rpm e 90°C, respectivamente.

A temperatura foi mantida em 90°C e a agitação em 300 rpm, até alcançada as quatro horas de reação. Atingidas às quatro horas de reação, o *set point* da temperatura foi alterado para 105°C, onde foi então realizado a injeção do pentano na suspensão, a uma vazão de 2 ml/min, o que levou aproximadamente 30 minutos. A pressão utilizada para a realização dessa etapa foi de 1 a 1,5 kgf/cm².

Após o período de impregnação do agente de expansão, o *set point* da temperatura foi novamente alterado para 120°C, na qual permaneceu por mais duas horas. A pressão utilizada no reator durante esse período foi de 8 kgf/cm².

Finalmente, depois de concluídas todas as etapas do processo de polimerização do material, a descarga do reator foi realizada. As pérolas de poliestireno expansível foram lavadas, secas e passaram por separação granulométrica.

3.6.3 PRÉ-EXPANSÃO DO MATERIAL PRODUZIDO

Na pré-expansão do material realizada no pré-expansor piloto, o vapor para aquecimento do sistema, fornecido por uma caldeira a gás com capacidade de 300 kg/h de vapor a 8 kgf/cm² e alimentado na linha a 4 kgf/cm², foi ajustado para 1,1 kgf/cm², objetivando atingir a temperatura de 120°C.

Após a estabilização da temperatura, as pérolas foram alimentadas através do funil de alimentação, localizado na parte superior do equipamento. Passados dois minutos, o pré-expansor foi despressurizado e as pérolas permaneceram sob agitação até que a temperatura atingisse aproximadamente 60°C, para serem então descarregadas.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL PRODUZIDO

Com o objetivo de avaliar a eficácia do processo de expansão, bem como, as características do polímero obtido, algumas análises qualitativas e quantitativas se tornaram necessárias. A metodologia utilizada em cada uma dessas análises, bem como o *software* analisador de imagens, chamado SizeMeter[®], disponível em: <http://www.lcp.enq.ufsc.br>, serão descritos a seguir.

3.7.1 MORFOLOGIA

A forma com que os agentes de expansão estão distribuídos pela matriz polimérica, determina a qualidade e o comportamento da expansão do poliestireno expansível produzido. Sendo assim, foi adotada uma metodologia de análise que permitiu avaliar, qualitativa e quantitativamente a forma com que o agente de expansão (água) estava distribuído pelo

interior das partículas do polímero. Utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível fotografar o interior das partículas e através de um *software* analisador de imagens, SizeMeter®, foi medido o tamanho médio e o desvio padrão no tamanho das gotículas de água incorporadas.

3.7.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens foram obtidas através de um equipamento da marca PHILIPS, modelo XL-30, operando a 20kV com filamento de tungstênio, alocado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais – LabMat, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Para expor o interior das pérolas de polímero, foi necessário fraturá-las após resfriamento em nitrogênio líquido saturado à pressão atmosférica. Após a fratura e seleção dos fragmentos com maior área plana exposta, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 370Å, devido à natureza não condutora do poliestireno, e analisadas no microscópio eletrônico.

3.7.1.2 PROGRAMA SIZE METER®

Para determinar o tamanho médio e a distribuição de tamanho das gotículas de água incorporadas à matriz polimérica, utilizou-se um *software* especialmente desenvolvido para analisar fotos, principalmente de microscopias eletrônicas, que normalmente trazem uma barra de referência para o tamanho na parte inferior. O programa foi desenvolvido por Luiz Carlson, para o Laboratório de Controle de Processos – LCP da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Para que a análise seja realizada, é necessário abrir um determinado arquivo com extensão .bmp no programa e em seguida fazer a calibração do medidor. As medidas são feitas com o uso do mouse do computador, que controla uma seta com a propriedade de traçar linhas. A medição consiste em traçar uma linha com a seta sobre o diâmetro da partícula e o programa mede esta linha e compara com o padrão de calibração, dando o resultado real. A

calibração é feita no início da análise, de forma semelhante a uma medida, onde se traça uma linha de determinado comprimento e atribui-se a ela um tamanho real, servindo de padrão. No caso de fotos do microscópio eletrônico, a calibração foi feita sobre a referência contida na própria foto.

A Figura 3.11 mostra uma imagem capturada da tela do computador após uma análise, onde se podem observar os traços para medição e os valores individuais na tabela à direita, além disso, os valores de tamanho médio do tamanho das gotas, dispersão de tamanhos e variância podem ser visualizados na parte superior direita da figura. A barra verde na parte central inferior da foto é a referência utilizada para calibração.

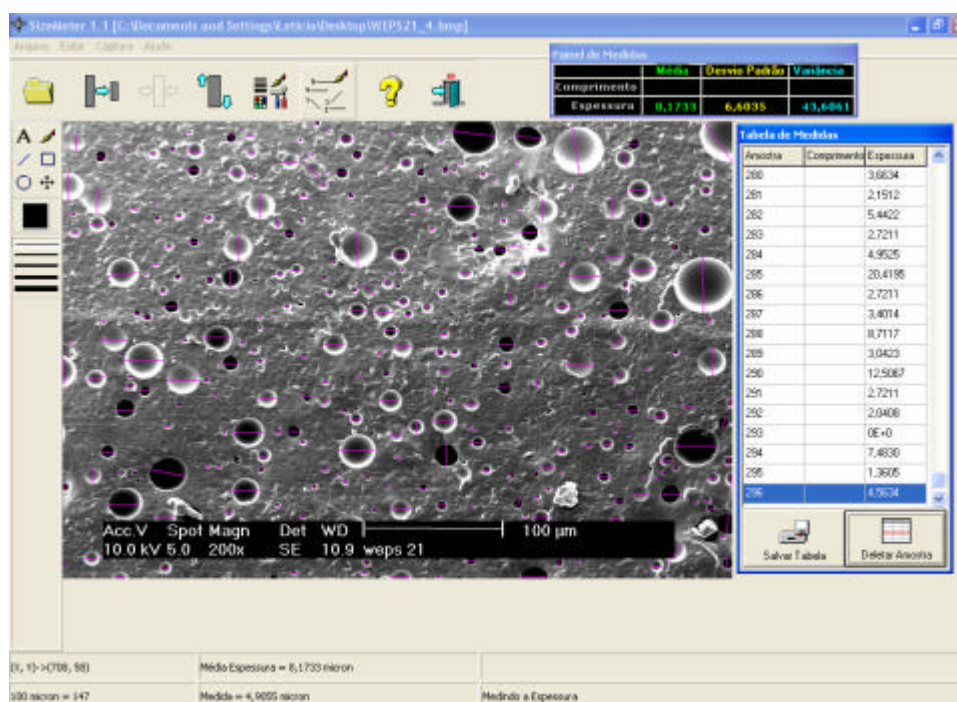


Figura 3.11 - Interface para análise de fotos no Size Meter®.

3.7.2 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGENTES DE EXPANSÃO INCORPORADOS

3.7.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA E GRAVIMETRIA EM ESTUFA À VÁCUO

Nas análises termogravimétricas, uma balança bastante sensível é utilizada para seguir as mudanças de peso de uma amostra como função do aumento da temperatura. Tais mudanças de peso podem estar relacionadas com uma série de transformações da amostra como fenômenos de decomposição, desidratação, descarboxilação, oxidação, cinética de reações. Aplicações típicas relacionadas aos materiais poliméricos é a definição de temperaturas de decomposição e estabilidade térmica, de graus de cura de polímeros de condensação, composição e sequência das cadeias de copolímeros, determinação de cargas e outros materiais incorporados em matrizes poliméricas (GONÇALVES, 2003).

A quantificação dos agentes de expansão incorporados na matriz polimérica foi realizada através de um analisador termogravimétrico da marca Netzsch modelo STA 409EP com taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de 25°C a 310°C e atmosfera inerte suprida a 50 mL/min.

Conforme proposto por Gonçalves (2003), alternativamente, análises de gravimetria foram realizadas em uma estufa a vácuo da marca Marconi modelo MA 030 e utilizando uma balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200. Foram realizados ensaios na faixa de temperatura de 25°C a 200°C. A perda de massa foi acompanhada a fim de aperfeiçoar o tempo de análise usando os resultados obtidos por TGA como valor de comparação. Os equipamentos utilizados para a realização das análises de gravimetria em estufa a vácuo estão alocados no Laboratório de Controle de Processos – LCP do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.7.2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

Consiste em um método de separação em que componentes gasosos ou vaporizados são injetados numa coluna composta de uma fase estacionária, líquida ou sólida, e uma fase móvel gasosa. A amostra, após a injeção, é arrastada através da coluna pela fase móvel e o tempo necessário para atravessar a coluna depende da afinidade dos componentes da amostra com as fases estacionária e móvel. Como substâncias diferentes apresentam afinidades diferentes, os tempos em que estarão retidos na coluna não serão os mesmos. O tempo de retenção pode, então, ser utilizado para identificação, dependendo do detector, de diversos compostos. Os componentes podem ser detectados por uma série de técnicas, assim que emergem sucessivamente da coluna cromatográfica. Partindo do sinal do detector são coletadas informações acerca do número, natureza e quantidades dos componentes presentes. Na análise de polímeros a cromatografia gasosa tem sido usada na determinação de componentes gasosos dentro de estruturas poliméricas como resíduos de monômeros (notavelmente estireno, acrilonitrila, cloreto de vinila), substâncias vaporizadas de aditivos. Produtos de decomposição sob calor, provenientes tanto dos próprios polímeros quanto de seus aditivos, podem ser analisados com o uso de outras técnicas acopladas como análise de infravermelho ou espectroscopia de massa.

Na determinação da quantidade do agente expensor (pentano) foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo GC2000 (Finnigan Corporation), dotado de um controlador de pressão de gás e de um injetor para coluna empacotada. A coluna cromatográfica modelo CG 2444 dotada de suporte Chomosorb P WAW, com fase de 15% FFAP e diâmetro de 0,25 mm com comprimento de 15 pés. A temperatura do detector foi mantida em 240°C, a do vaporizador em 220°C e da coluna em 130°C, conforme transcrito por Machado (2000). O cromatógrafo possui um sistema de aquisição de dados (Borwin) e controle que permite sua operação totalmente automática.

3.7.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

3.7.3.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS - DTP

A análise granulométrica das amostras de partículas de poliestireno foi realizada através de um conjunto de peneiras da série padrão Tyler, marca Bertel, com doze peças. A partir da Análise Granulométrica Diferencial foi determinado o tamanho médio das partículas e a dispersão para cada amostra. Embora o tamanho e a distribuição de tamanhos não alterem as propriedades físico-químicas da resina, estes fatores são considerados os mais relevantes numa polimerização em suspensão.

Neste tipo de processo, o produto final é obtido na forma de partículas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos, com diâmetros variando entre 50 e 2000 μ m. Estas partículas são classificadas em frações com distribuições granulométricas específicas, conforme sua aplicação final. O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator (MACHADO, 2000).

Existem vários métodos de análise para determinar o tamanho médio e a distribuição de tamanho de um sólido particulado. Neste trabalho foram utilizados para a análise de resultados os métodos do Diâmetro Linear Médio (d_{10}), Média Superficial dos Diâmetros (d_{32}) e da Média Volumétrica dos Diâmetros (d_{43}) (COULSON e RICHARDSON, 1968 e RAWLE, 2002).

A Tabela 3.1 traz a definição de cada um das médias e a seguir é realizada uma breve explanação a respeito destas médias.

Tabela 3.1 - Métodos de análise granulométrica.

<i>Diâmetro Linear Médio (d_{10})</i>	$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$
<i>Média Superficial dos Diâmetros ou Diâmetro de Sauter (d_{32})</i>	$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}$
<i>Média Volumétrica dos Diâmetros (d_{43})</i>	$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D}_i \Delta \varphi_i}{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i}$

Diâmetro Linear Médio (d_{10})

O diâmetro linear médio (d_{10}) é o somatório do produto do número de partículas com diâmetro D_i pelo valor deste, dividido pelo número de partículas total, de acordo com a Equação 3.1.

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (3.1)$$

Onde:

n = número de frações;

N_i = número de partículas com diâmetro D_i .

O número de partículas pode ser expresso de acordo com a Equação 3.2:

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \frac{M \cdot \Delta j_i}{r_i \cdot b_i \cdot \overline{D_i^3}} \quad (3.2)$$

Onde:

M = massa total da amostra;

b = parâmetro dependente da partícula e que relaciona o diâmetro com o volume;

$\overline{D_i}$ = média dos diâmetros entre a peneira de retidos e a imediatamente superior da série;

Δj_i = fração mássica da amostra retida na peneira i ;

r = densidade do polímero.

Substituindo-se a Equação 3.2 na Equação 3.1 tem-se a Equação 3.3:

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{M}{b \cdot r} \cdot \frac{\Delta j_i}{\overline{D_i^3}} \cdot D_i}{\frac{M}{b \cdot r} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta j_i}{\overline{D_i^3}}} \quad (3.3)$$

Essa expressão, em termos da fração mássica, resulta na Equação 3.4.

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta j_i}{\overline{D_i^2}}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta j_i}{\overline{D_i^3}}} \quad (3.4)$$

Média Superficial dos Diâmetros (d_{32})

A média superficial dos diâmetros (d_{32}) é um método estatístico baseado na superfície da partícula, também conhecido como diâmetro médio de Sauter, sendo bastante utilizada no caso das partículas obtidas a partir da polimerização em suspensão. Essa medida é proporcional à razão entre o volume total e a superfície da mistura, sendo definida pela Equação 3.5.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (3.5)$$

Onde:

S_i = área da partícula i , definida como:

$$S_i = \sum_{i=1}^n N_i \cdot a \cdot D_i^2 \quad (3.6)$$

Expressando d_{32} em termos de fração mássica retida em cada peneira, obtém-se a Equação 3.7.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta j_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta j_i}{D_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta j_i}{D_i}} \quad (3.7)$$

Média Volumétrica dos Diâmetros (d_{43})

A média volumétrica dos diâmetros (d_{43}) se baseia no volume da partícula. A definição deste método é retirada diretamente da Análise Granulométrica Diferencial, AGD, de acordo com a Equação 3.8.

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D_i \Delta j_i}}{\sum_{i=1}^n \Delta j_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D_i \Delta j_i}}{1} \quad (3.8)$$

A partir da substituição da Equação 3.2 na expressão anterior, tem-se a média volumétrica dos diâmetros em função da distribuição do número de partículas, conforme a Equação 3.9.

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^3} \quad (3.9)$$

A série de peneiras utilizada é evidenciada na Tabela 3.2. As frações retidas em cada peneira foram pesadas em balança analítica, marca BEL Engineering, com precisão de 0,001 g. Além da obtenção da curva de distribuição dos diâmetros, foi determinado, também, o valor do diâmetro médio de Sauter (d_{32}).

Tabela 3.2 - Série de peneiras utilizada nos experimentos.

<i>Malha Tyler</i>	<i>Abertura (mm)</i>
8	2,362
10	1,651
14	1,168
16	0,991
24	0,701
32	0,495
48	0,295
70	0,212
100	0,147
140	0,106
200	0,074

3.7.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA - DSC

A calorimetria diferencial de varredura, DSC, possibilita medidas de transições térmicas, calores específicos e entalpias de transição com a necessidade de pequenas quantidades de amostras. Praticamente todos os processos físicos e químicos envolvem mudanças de entalpia ou de calor específico, o que torna vasta a aplicabilidade da calorimetria diferencial de varredura. Numa análise de calorimetria diferencial de varredura é possível determinar temperaturas de transição do material. Sua maior aplicação consiste na possibilidade de acompanhamento do comportamento termo-físico da amostra. Podem ser identificadas mudanças nas propriedades físicas do polímero em função de sua temperatura.

Algumas das propriedades que podem ser determinadas por este método são a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de degradação ou decomposição (T_d).

A temperatura de transição vítrea do polímero produzido foi determinada por calorimetria diferencial de varredura num aparelho da marca Shimadzu modelo DSC50 com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ numa faixa de 25°C a 130°C usando atmosfera inerte suprida a $50\text{ mL}/\text{min}$, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.7.5 MASSA MOLAR

3.7.5.1 MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL - VISCOSIMETRIA

A possibilidade de utilizar a viscosidade de soluções poliméricas para estimar a massa molar tem sido reconhecida desde os primeiros trabalhos de Staudinger na década de 1930. Para cadeias lineares, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com a massa molar. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros.

As medidas de viscosidade das soluções são geralmente feitas pela determinação dotempo requerido para que certa quantidade da solução polimérica escoe através de um tubo capilar e comparação deste valor com o tempo de escoamento de uma mesma quantidade do solvente puro. Os valores de tempo de escoamento da solução, do solvente puro e da concentração da solução são utilizados para determinar a viscosidade intrínseca. A viscosidade intrínseca é uma quantidade abstrata que informa a viscosidade da solução quando sua concentração tende a zero e é encontrada extrapolando-se a curva de viscosidade reduzida *versus* concentração da solução (c). Seu valor é independente da concentração em virtude da extrapolação de (c) a zero, mas é função do solvente utilizado. A Equação de Staudinger, Bishop (1971), Equação 3.10, relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molar do polímero.

$$[\eta] = K \cdot (PM_w)^a \quad (3.10)$$

O equipamento utilizado na medida de viscosidades de soluções diluídas são viscosímetros capilares, como o viscosímetro Ubbelohde, esquematizado na Figura 3.12.

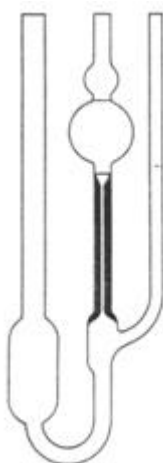


Figura 3.12 - Viscosímetro Ubbelohde (BILLMEYER, 1984).

A técnica de viscosimetria foi empregada na determinação da massa molar média ponderal das amostras produzidas nos experimentos. O aparato de medição consistiu de um viscosímetro Ubbelohde imerso em um banho termostático, resistências elétricas para aquecimento e um termômetro. O procedimento de análise utilizado encontra-se descrito por Bishop (1971) e Billmeyer (1984). O solvente utilizado foi o Tolueno. O tempo de eluição tanto do solvente quanto da solução foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas.

3.7.5.2 MASSA MOLAR NUMÉRICA MÉDIA – CROMATOGRAFIA POR PERMEACÃO DE GEL (GPC)

Os métodos de determinação da massa molar dos polímeros fornecem os valores de massa molar média numérica, ponderal média ou viscosimétrica média, dependendo da técnica. A cromatografia de permeação em gel permite a determinação simultânea da massa molar média numérica, ponderal média e, também, da distribuição de massa molar. Essa técnica é também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho e cromatografia de filtração em gel.

Corresponde a uma técnica de separação, que ocorre por tamanho molecular. O recheio das colunas é constituído por partículas contendo poros de diversos tamanhos. O volume total da fase móvel corresponde ao volume de poros (V_p) mais o volume intersticial (V_0). O volume de poros é o volume ocupado pela fase móvel e o volume intersticial é o volume ocupado pela fase móvel fluindo entre as partículas.

Uma solução contendo moléculas de polímero de diversos tamanhos é injetada na coluna. Moléculas cujos tamanhos são maiores do que os tamanhos dos poros do recheio não conseguem penetrar ou se difundir nesses poros, sendo totalmente excluídas. O volume de eluição dessas moléculas corresponde ao volume intersticial (V_0). As moléculas muito pequenas se difundem completamente nos poros do recheio e o seu volume de eluição corresponde ao volume intersticial mais o volume dos poros ($V_0 + V_p$). Moléculas de tamanho médio penetram em alguns poros. Seu volume de eluição está compreendido entre o volume total da fase móvel e o volume intersticial. O volume de eluição (V_e) de um soluto é dado segundo a Equação 3.11:

$$V_e = V_0 + KV_p \quad (3.11)$$

Onde:

K = coeficiente de distribuição do soluto. O valor de K situa-se na faixa entre 0 e 1.

Para:

$K = 0$, o soluto é totalmente excluído dos poros;

$K = 1$, o soluto é totalmente permeado nos poros; e

$0 < K < 1$ corresponde à faixa de separação.

Para a construção da curva de calibração utilizam-se padrões de polímeros monodispersos de massas molares conhecidas, sendo que o mais utilizado como padrão para essa cromatografia é o poliestireno (para polímeros insolúveis em água). As amostras de poliestireno padrão são analisadas por GPC nas mesmas condições de análise das amostras de massa molar desconhecida. Após a análise cromatográfica, o logaritmo do peso molecular do poliestireno utilizado como padrão é plotado em função do volume de eluição, conforme a Figura 3.13.

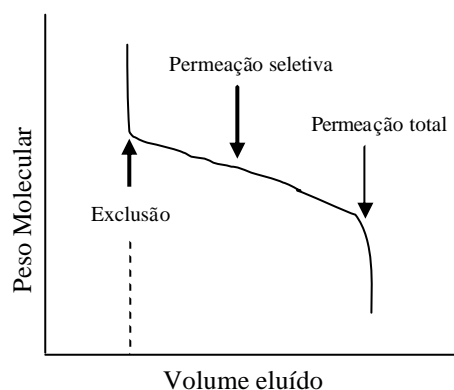


Figura 3.13 - Dependência do peso molecular com o volume de eluição em uma cromatografia de permeação em gel (LUCAS *et al.*, 2001).

Para a determinação das massas molares médias, numérica e ponderal, considera-se que a altura do cromatograma correspondente a cada volume eluído (h_i) seja proporcional à quantidade daquela fração em peso na amostra (LUCAS *et al.*, 2001). A massa molar numérica média (\overline{M}_n) é definida através das Equações 3.12 a 3.17:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (3.12)$$

Como:

$$N_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (3.13)$$

e

$$m_i \propto h_i \quad (3.14)$$

Então:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum h_i / M_i} \quad (3.15)$$

A massa molar ponderal média (\overline{M}_w) é definida como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (3.16)$$

Ou:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum h_i \cdot M_i}{\sum h_i} \quad (3.17)$$

Onde:

M_i = massa molar correspondente a cada volume eluído de altura i ;

m_i = quantidade da fração eluída em peso na amostra.

Na determinação da massa molar numérica média foi utilizado um cromatógrafo de permeação em gel, modelo Waters 150 equipado com um detector de índice de refração IR410 e 04 colunas Polystyragel (diâmetro linear, 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å) com curva de calibração adotando padrões monodispersos de poliestireno, realizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

3.8 DETERMINAÇÃO DO SURFACTANTE ANIÔNICO AOT

O método de análise de caracterização utilizado para a determinação do AOT (bis(2-etilhexil)sufosuccinato de sódio) foi o de Espectrofotometria de Ultra Violeta Visível e do Corante Catiônico Azul de Metileno, proposto por Koga *et al.* (1999), para a determinação de surfactantes aniônicos.

Foram realizadas duas reações de polimerização do WEPS (Rx 1 e Rx 2), e utilizado diferentes pressões de aspersão do agente de expansão para avaliar a relação entre a modificação da mesma, com a quantidade resultante de AOT no meio contínuo e sua relação com a quantidade de agente de expansão (água) incorporada na amostra. A Tabela 3.3 mostra as pressões utilizadas em cada reação.

Tabela 3.3 - Pressão utilizada na aspersão do agente expensor.

<i>Reação</i>	<i>Pressão de Aspersão</i>
<i>Rx 1</i>	0,78 kgf/cm ²
<i>Rx 2</i>	0,58 kgf/cm ²

Inicialmente identificaram-se as bandas de absorção de cada reagente envolvido na polimerização do WEPS, a fim de identificá-los em posteriores produtos de reação. Foram

preparadas soluções padrões de cada um dos reagentes utilizados na reação, contendo as quantidades reais empregada na reação do WEPS, como mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Soluções padrão dos reagentes utilizados na reação do WEPS.

<i>Solução padrão de PVP</i>	<i>A quantidade de 3,0 mL foi dissolvida em 525 mL de H₂O destilada.</i>
<i>Solução padrão de AOT</i>	<i>Foram dissolvidos 5,83 g em 525 mL de H₂O destilada.</i>
<i>Solução padrão de NaCl</i>	<i>A quantidade de 1,8 g dissolvida em 525 mL de H₂O destilada.</i>
<i>Solução ácida de Azul de Metileno</i>	<i>Foram dissolvidas 0,35 g do corante catiônico azul de metileno em 500 mL de H₂O destilada e a seguir, 6,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi diluída com H₂O destilada até completar o volume de 1000 mL, a fim de preparar uma solução padrão de 10⁻³ M de azul de metileno.</i>
<i>Solução de Azul de Metileno (AM)</i>	<i>A quantidade de 52,5mL de solução ácida de Azul de Metileno 10⁻³ M, dissolvida em 525 mL de H₂O destilada.</i>
<i>Solução padrão AOT/AM/H₂O</i>	<i>A quantidade de 5,83 g de AOT, 52,5 mL de solução ácida de Azul de Metileno 10⁻³ M, dissolvida em 525 mL de H₂O destilada.</i>
<i>Solução padrão PVP/AM/H₂O</i>	<i>A quantidade de 3 mL de PVP, 52,5 mL de solução ácida de Azul de Metileno 10⁻³ M, dissolvida em 525 mL de H₂O destilada.</i>

A solução padrão do meio contínuo da reação de WEPS, contendo os reagentes e quantidades reais utilizadas na reação foi preparada, de modo a haver um meio de comparar as quantidades reais dos reagentes presentes no meio contínuo da reação padrão com as quantidades de reagentes presentes nas reações analisadas, neste caso, Rx1 e Rx2. Desta forma, seria possível avaliar a relação do surfactante AOT presente nas reações analisadas com o percentual de água incorporada nas amostras do polímero resultante.

A solução da reação WEPS padrão continha os seguintes reagentes: poli(pirrolidona vinílica) - PVP, peróxido de benzoíla - BPO, bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio - AOT, estireno, cloreto de sódio – NaCl e água destilada.

O método proposto por Koga *et al.* (1999) foi utilizado na determinação da absorbância de todas as reações analisadas. Foi utilizada uma quantidade de 25 mL do meio contínuo resultante de cada reação e colocada em um erlenmeyer com capacidade para 125 mL. Foi então adicionado a este recipiente 2,5 mL da solução de 10^{-3} M de azul de metileno e 2,5 mL de clorofórmio e agitado por aproximadamente 5 minutos. Após a mistura cada solução foi colocada em um funil de separação por aproximadamente 30 minutos e a fase clorofórmio, na qual se encontra o AOT, foi então filtrada e separada para análise via espectrofotometria. O procedimento do método utilizado é mostrado em maiores detalhes na Figura 3.14.

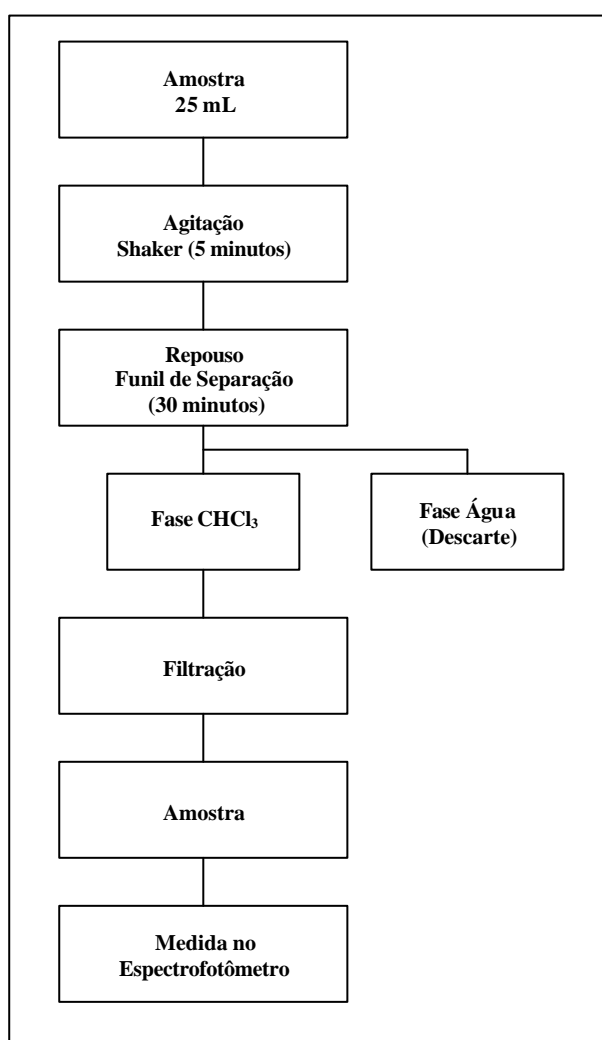


Figura 3.14 - Procedimento experimental para determinação de surfactantes aniônicos utilizando o corante catiônico Azul de Metileno (Koga *et al.*, 1999).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo estão reunidos os resultados e comentários acerca da produção, pré-expansão e determinação das propriedades relevantes do material em estudo. A sua organização tem por objetivo delinear as etapas percorridas no desenvolvimento do processo de produção do EPS. Os resultados da caracterização são mostrados após cada etapa de produção e testes com o material.

Na primeira etapa dos experimentos, os parâmetros reacionais para a produção do EPS, utilizando apenas água como agente de expansão (WEPS), foram testados para obter o polímero com maior incorporação e menor dispersão do tamanho das gotas de água incorporadas e melhor distribuição de tamanho de partículas o que conseqüentemente necessitaria em uma próxima etapa de menor quantidade de pentano. A Unidade Experimental utilizada nos experimentos iniciais foi a “A”, a qual possui capacidade de 1 Litro, conforme descrito anteriormente no Capítulo III.

Em uma segunda etapa, foi produzido o WEPS numa escala maior para avaliar o comportamento da reação e do produto final frente a uma maior escala de produção. Posteriormente, foi realizada a polimerização do material objeto deste estudo, o qual utiliza água e pentano como agentes de expansão, modificando o percentual de pentano de acordo com os resultados obtidos.

Na última e terceira etapa, foi realizada a expansão do polímero e análises de caracterização das amostras a fim de avaliar qual delas, segundo o percentual de cada agente expensor utilizado, possui características similares ao EPS convencional.

4.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE EPS NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

4.1.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP)

No processo de polimerização do estireno em suspensão, a distribuição de tamanho de partículas (DTP) de poliestireno produzidas, que se situa entre 50 e 3.000 μm normalmente, tem papel decisivo na aplicação final do produto. As partículas com diâmetro entre 400 e 1.000 μm são utilizadas na confecção de peças de menor dimensão, mas com geometria complexa, como embalagens para equipamentos eletro-eletrônicos. Por outro lado, partículas com diâmetro superior a 1.000 μm são utilizadas na confecção de blocos com volume entre 4 e 5 m^3 , que posteriormente são recortados em chapas para usos diversos, como na construção civil. As partículas com diâmetro inferior a 400 μm , conhecida industrialmente como “finos”, não apresentam aplicação direta, necessitando de reprocessamento para agregação de valor (MASCIOLI, 2001).

Neste contexto, objetivando a reciclagem dessas partículas, foram adicionados diferentes percentuais de EPS na reação de polimerização e avaliado a sua influência na DTP do polímero produzido.

Para os experimentos do estudo da influência da porcentagem de EPS, adicionado à reação de polimerização, no diâmetro e dispersão das partículas, foi utilizada uma frequência de agitação constante de 450 rpm, temperatura de reação de 90°C, uma concentração do agente estabilizante (PVP) de 0,57 g/L e a porcentagem de EPS foi a variável em estudo. A massa de estireno, iniciador e agente reticulante foram reduzidos à medida que a quantidade de EPS era aumentada, conforme mostra a Tabela 4.1. A Figura 4.1 mostra a distribuição de tamanho das partículas para as três reações realizadas com diferentes porcentagens de EPS reciclado.

Tabela 4.1 - Parâmetro das reações de reciclagem de EPS.

<i>Frequência de agitação</i>		450 rpm		
<i>Temperatura de reação</i>		90°C		
<i>Concentração de PVP</i> (em relação ao volume da fase aquosa)		0,57 g/L		
<i>Volume da fase aquosa</i>		525 mL		
<i>Porcentagem de EPS reciclado*</i> (%)	<i>Massa de EPS</i> (g)	<i>Volume do estireno (mL)</i>	<i>Massa de iniciador (g)</i>	<i>Massa de agente reticulante (g)</i>
15,80	40,08	236,00	0,840	0,216
20,00	50,10	225,00	0,800	0,206
23,50	60,12	215,70	0,760	0,198

* A porcentagem de material reciclado foi sempre calculada em relação à massa total da fase orgânica, ou seja, massa do monômero + EPS adicionado + massa do agente reticulante.

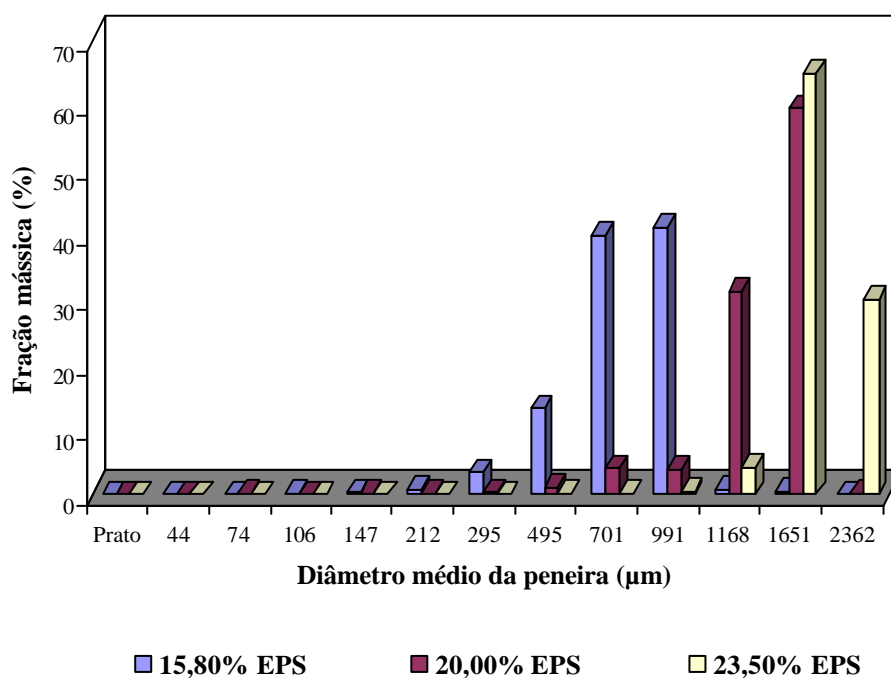


Figura 4.1 - Distribuição do tamanho de partículas em função de diferentes percentuais de EPS adicionados.

Como pode ser observado através dos resultados obtidos e mostrados na Figura 4.1, à medida que a porcentagem de EPS adicionado à reação de polimerização do estireno é aumentada, verifica-se um deslocamento do tamanho das partículas para a região de diâmetros maiores.

Hashim e Brooks (2002), em seus estudos de tamanhos de gotas para uma suspensão de estireno, adicionando frações de poliestireno ($M_w = 280.000 \text{ g/gmol}$), mediram a viscosidade da mistura e encontraram um valor de 0,67 cP para o monômero, 7,52 cP para uma adição de 5% de polímero e 104 cP para 15% de poliestireno adicionado.

Vivaldo-Lima *et al.* (1997) e Dowding e Vincent (2000) sugeriram que o aumento da viscosidade da fase dispersa, pela adição de uma pequena quantidade de polímero, favorece a estabilidade da suspensão pelo aumento da rigidez da superfície das gotas/partículas em contato com a água. Por outro lado, o acréscimo da viscosidade também diminuiu as taxas de quebraimento, o que levou à produção de partículas de maior tamanho.

A evolução do diâmetro médio e da dispersão de tamanhos das partículas, para as reações realizadas neste estudo, é mostrada, respectivamente, pelas Figuras 4.2 e 4.3.

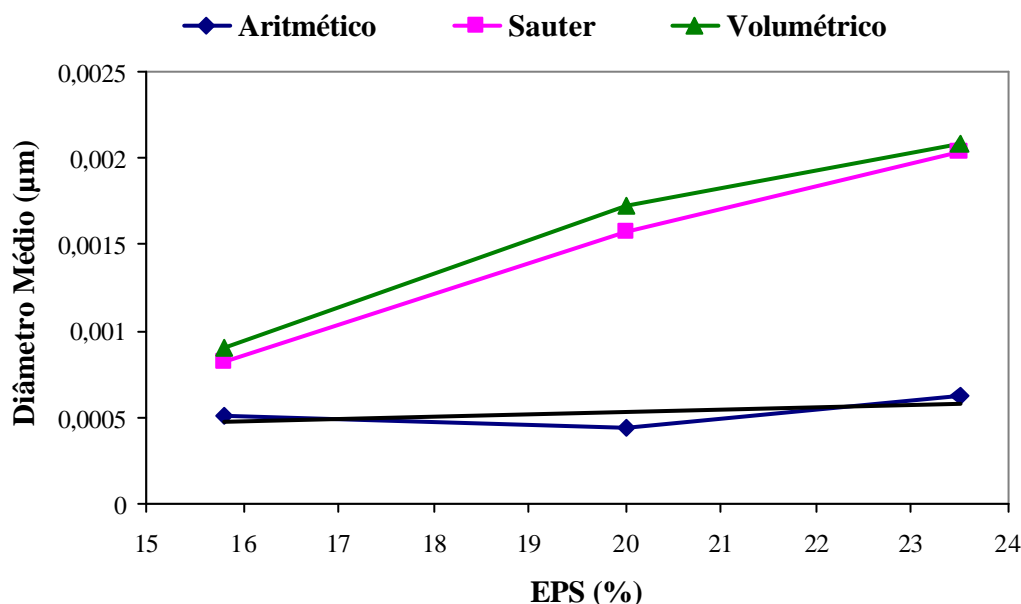


Figura 4.2 - Diâmetro médio das partículas para as reações de reciclagem de EPS.

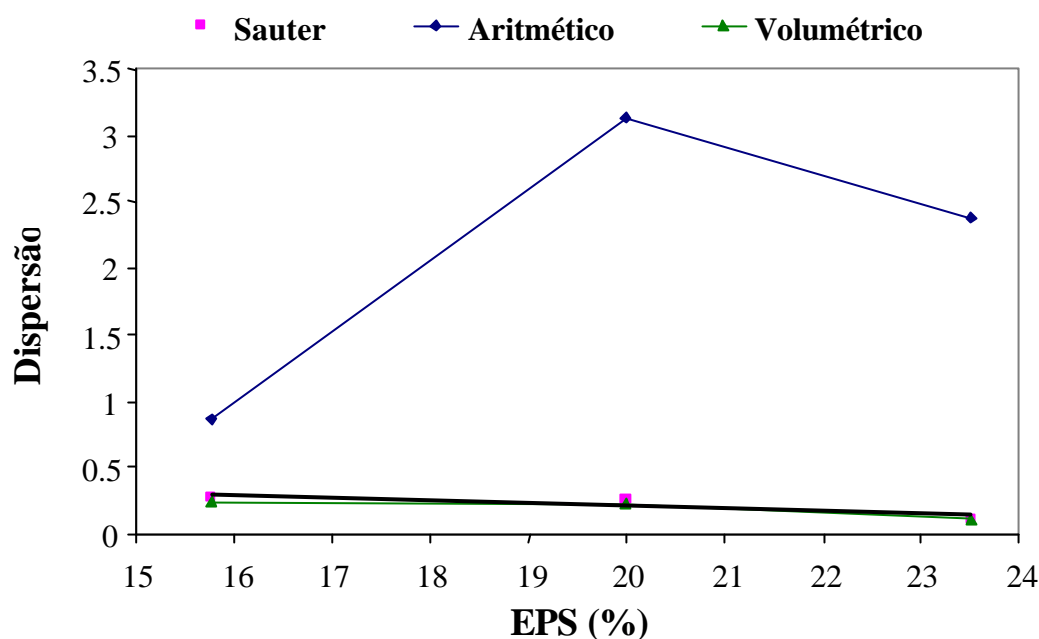


Figura 4.3 - Dispersão do tamanho das partículas para as reações de reciclagem de EPS.

Tabela 42 - Diâmetro médio e dispersão do tamanho das partículas em função da porcentagem de EPS adicionado.

Porcentagem de EPS reciclado	Diâmetro médio das partículas (μm)			Dispersão das partículas		
	d_{10}	d_{32}	d_{43}	\bar{s}/d_{10}	\bar{s}/d_{32}	\bar{s}/d_{43}
15,80%	0,00051	0,00082	0,00090	0,86	0,27	0,24
20,00%	0,00043	0,00157	0,00172	3,13	0,26	0,22
23,50%	0,00062	0,00203	0,00208	2,38	0,12	0,11

Através dos resultados obtidos na Tabela 4.2, verifica-se que há uma relação direta entre o diâmetro médio das partículas e a porcentagem em massa de EPS adicionado à reação de polimerização do estireno em suspensão, relação esta, também observada por Schlishting (2003), Cancelier *et al.* (2002) e Neves *et al.* (1999).

A evolução da distribuição de tamanhos das partículas foi uma manifestação das taxas de quebraamento e coalescência, Maggioris *et al.* (2000), ou seja, uma relação entre as forças

de superfície e as forças viscosas. Um aumento na viscosidade da fase dispersa acarreta em uma resistência por parte das forças viscosas em relação às forças turbulentas, retardando o mecanismo de quebraamento, o que resulta em uma distribuição de tamanho das partículas maior, pois a energia necessária para promover o quebraamento e dispersão das partículas a diâmetros menores, deveria ser grande o bastante para vencer as forças viscosas, comprovando Vivaldo-Lima *et al.* (1997) e Dowding e Vincent (2000). Assim, quanto maior for a massa de EPS adicionado à reação, menor será o tempo em que as gotas de polímero/monômero ficam sujeitos à taxa de quebraamento, minimizando o número de gotas quebradas e reduzindo assim a dispersão de tamanhos, como pode ser observado através dos dados obtidos na Tabela 4.2.

O resultado deste conjunto de experimentos mostrou ter o mesmo comportamento que o descrito por Schlischtig (2003), Neves *et al.* (1999) e Machado *et al.* (1999), para suas reações de polimerização do estireno em semi-suspensão, evidenciando a singularidade existente entre ambos os processos.

Machado (2000) verificou esta relação, porém, entre o diâmetro médio e o desvio padrão, obtendo uma correlação de 0,97, o que evidencia a dificuldade de se estabelecer rotinas de controle para o tamanho médio das partículas e o espalhamento de tamanhos, simultaneamente.

4.1.2 INCORPORAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR ÁGUA

A influência da incorporação de agente expensor com o aumento da concentração de EPS foi avaliada adicionando-se diferentes percentuais de EPS (15,80%, 20,00% e 23,50%), de forma a identificar em qual dos casos o agente de expansão se encontra melhor distribuído e em maior quantidade no polímero produzido.

Nos experimentos realizados foi utilizada uma frequência de agitação constante de 450 rpm, uma concentração do agente estabilizante (PVP) de 0,57 g/L, com tempo de adição de 60 minutos após início da reação, temperatura de reação de 90°C e a porcentagem de EPS foi a variável em estudo. A massa de estireno, iniciador e agente reticulante foram reduzidos à medida que a quantidade de EPS era aumentada, conforme mostra Tabela 4.1.

A quantidade de agente de expansão foi determinada por gravimetria em estufa a vácuo. Os valores de água incorporada nas três amostras estão relacionados na Tabela 4.3.

Tabela 43 - Incorporação de agente de expansão na matriz polimérica em função da porcentagem de EPS reciclado.

<i>Porcentagem de EPS reciclado</i> (% em massa)	<i>Quantidade de agente de expansão incorporado</i> (% em massa)
15,80	6,68
20,00	9,36
23,50	13,86

Como pode ser observado na Tabela 4.3, à medida que a porcentagem de EPS adicionado à reação de polimerização do estireno é aumentada, verifica-se um aumento na incorporação de agente de expansão na matriz polimérica. Isso pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da fase orgânica.

A maior viscosidade da fase dispersa, favorece a estabilidade das gotas de estireno/polímero, pelo aumento da rigidez da superfície das mesmas em contato com a água, contribuindo dessa forma, na retenção do agente expensor no interior da matriz polimérica. A maior rigidez previne também que a água presente nas proximidades da superfície seja perdida por erosão, ou seja, ao chocarem-se, as gotas podem sofrer quebras superficiais, provocando a perda de agente expensor.

Por outro lado, o acréscimo de EPS na reação de polimerização exige que a energia necessária para promover o quebramento e dispersão das gotas de estireno/polímero, deva ser ainda maior de modo a vencer as forças viscosas em relação às forças turbulentas, diminuindo assim a taxa de quebramento. A redução da taxa de quebramento foi outro fator observado que contribui para a permanência das gotículas de água no interior das partículas de monômero/polímero. No processo de quebramento, parte da água presente dentro da fase orgânica, escapa para fora, ou seja, para o meio contínuo da reação.

A Figura 4.4 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das partículas resultantes das três reações com diferentes porcentagens de EPS reciclado. A

matriz polimérica foi exposta por fratura das partículas antes do processo de pré-expansão. Nas micrografias, os círculos escuros são gotas do agente de expansão incorporado na matriz, em cinza.

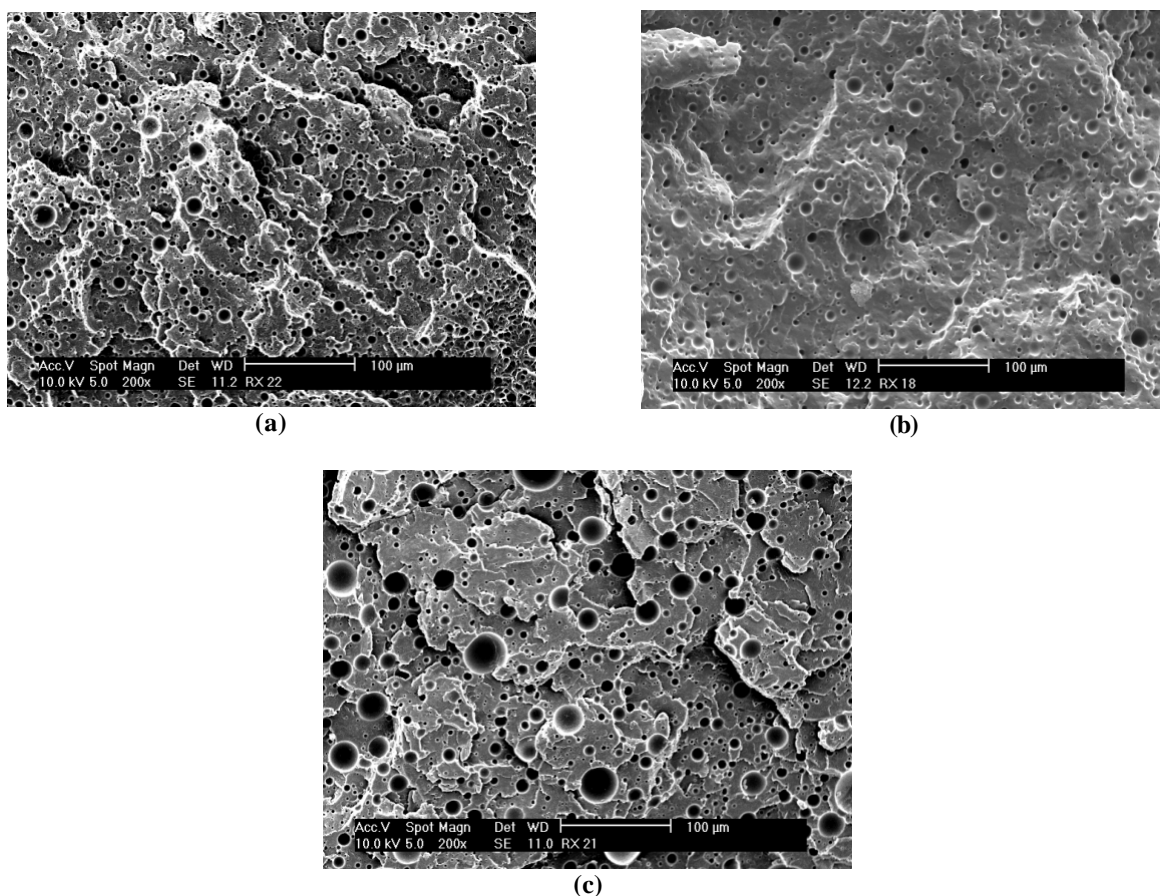
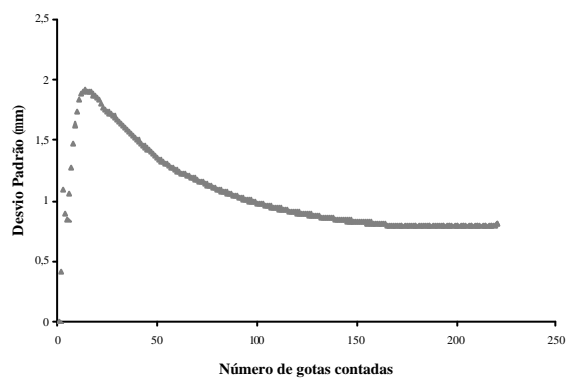


Figura 4.4 - Micrografias das partículas obtidas com diferentes percentuais de EPS (a) 15,80% (b) 20,00 (c) 23,50%.

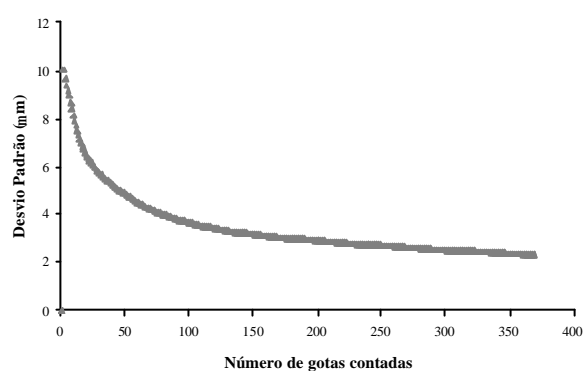
Os valores de diâmetro médio e dispersão do tamanho das gotas incorporadas nas três amostras de reação são apresentados na Tabela 4.4. Para o cálculo do diâmetro médio e da dispersão foram contadas tantas gotas quanto necessárias para a estabilização do valor do desvio padrão do diâmetro das gotas, como mostrados na Figura 4.5.

Tabela 4.4 - Diâmetro médio das gotas e dispersão do diâmetro das gotas de água na matriz polimérica.

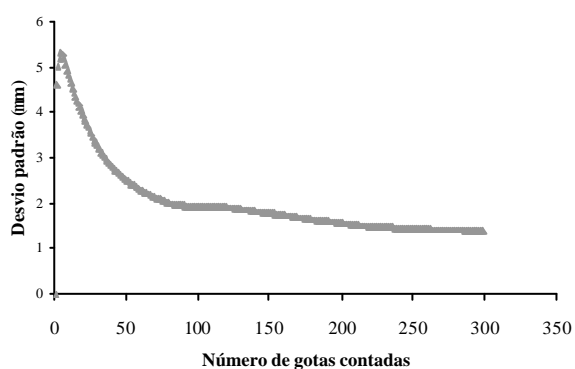
<i>Porcentagem de EPS reciclado (% em massa)</i>	<i>Diâmetro médio (μm)</i>	<i>Dispersão</i>
15,80	5,78	0,47
20,00	5,91	0,50
23,50	8,23	0,73



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 - Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de gotas contadas para o material com (a) 15,80%, (b) 20,00% e (c) 23,50% de EPS.

Quanto à incorporação de água, como pode ser observado nos resultados mostrados na Tabela 4.4 e Figura 4.5, a incorporação de EPS na reação de polimerização do estireno possibilitou um aumento da incorporação de água na matriz polimérica.

Tendo em vista, que o objetivo deste trabalho é a redução da quantidade de pentano através da incorporação de água, o resultado que obteve esta característica foi aquele com adição de 23,50% de EPS, apresentando incorporação de água de 13,86%. Os valores de diâmetro médio e dispersão do tamanho das gotas obtidos neste caso condizem com os valores encontrados por Gonçalves (2003).

Em relação à distribuição de tamanho de partículas, a amostra com maior quantidade de EPS adicionado (23,50%), foi a que apresentou maior quantidade de partículas de EPS com diâmetros dentro da faixa de aplicação industrial e de interesse deste estudo, de 991 μm a 2.360 μm , conforme estudos de Mascioli (2001).

Os testes realizados definem as próximas etapas deste trabalho.

4.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ADIÇÃO DE ESTABILIZANTE NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

4.2.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP)

Conforme visto anteriormente, a distribuição do tamanho de partículas do polímero produzido é um dos fatores que determinam a aplicação final do poliestireno expansível e, assim, esta se torna uma característica que deve ser analisada. A variável selecionada para avaliação e manipulação do tamanho das pérolas produzidas é o tempo de adição do agente estabilizante, no caso a poli (vinil pirrolidona), PVP.

A Figura 4.6 mostra o histograma de distribuição de tamanho de partículas para tempos diferentes de adição do PVP no sistema. A variação do diâmetro médio de Sauter, d_{32} , em função do tempo de adição do agente estabilizante é apresentada na Figura 4.7.

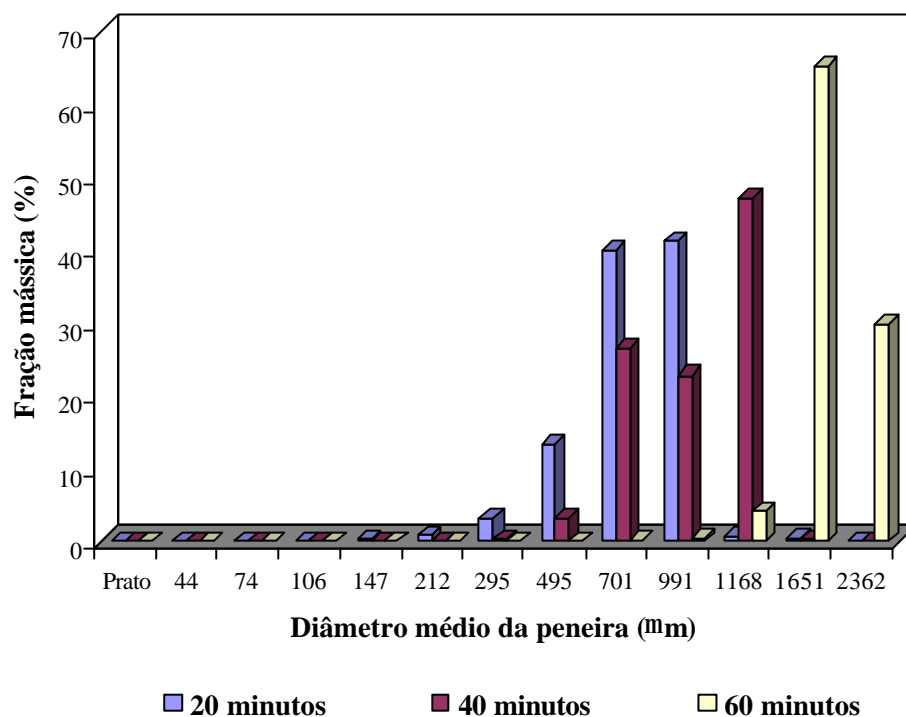


Figura 4.6 - Distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de adição de estabilizante no sistema.

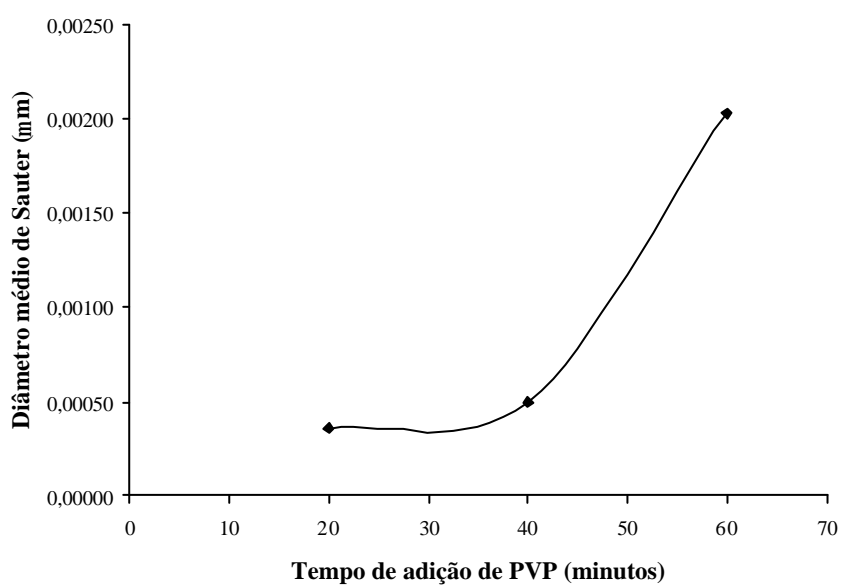


Figura 4.7 - Variação do d_{32} em função do tempo de adição do estabilizante.

Os dados obtidos mostram que, assim como o EPS convencional, o EPS com água pode ter sua DTP manipulada pela variação do tempo em que o agente estabilizante é adicionado ao sistema reacional. O adiamento da adição do agente estabilizante levou a um aumento no diâmetro médio das partículas, como pode ser observado nas Figuras 4.6 e 4.7.

Como o objetivo foi de caracterizar as partículas com diâmetros dentro da faixa de aplicação industrial, foi estabelecido o tempo de adição de agente estabilizante em 60 minutos, o qual forneceu 99% das partículas dentro da faixa em estudo (diâmetros de 991 μm a 2.362 μm), enquanto que os tempos de adição de 20 e 40 minutos, forneceram 42% e 70% respectivamente.

Os valores de manipulação da distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de adição de PVP encontrados neste estudo conferem com os já realizados por Gonçalves (2003).

4.3 INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO SURFACTANTE NA FASE ORGÂNICA NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

4.3.1 INCORPORAÇÃO DO AGENTE EXPANSOR ÁGUA

O surfactante AOT (bis(2-etilhexil)sufosuccinato de sódio) desempenha um papel fundamental na reação de polimerização do WEPS por ser responsável pela distribuição de água (agente expensor) na fase orgânica, sendo que a distribuição do tamanho das gotículas e a concentração de água na matriz polimérica definem a capacidade de expansão do produto final.

Para avaliar a influência do surfactante nas partículas de poliestireno com a incorporação do agente de expansão (água) presente no produto final, o resíduo do mesmo foi analisado e quantificado no meio contínuo resultante da suspensão de cada reação.

4.3.1.1 REAÇÃO ENTRE O AOT E AZUL DE METILENO

O equilíbrio do AOT, Azul de Metileno (AM) e o par de íons associados AOT-AM, em água e clorofórmio foram qualitativamente investigados. O AOT dissolvido em água foi fracamente solúvel em clorofórmio. Na presença do clorofórmio na solução aquosa de AOT, ocorre a sua emulsificação. Em repouso, o AOT foi sendo transferido para fase aquosa e não para fase clorofórmio. Já o Azul de Metileno, se dissolveu tanto em água quanto em clorofórmio.

Quando a água foi adicionada na solução AM/ CHCl_3 , a cor azul da fase clorofórmio foi rapidamente transferida para a fase aquosa e depois de alguns segundos sob agitação, a cor da fase clorofórmio desapareceu, formando uma solução homogênea. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato dos pares de íons associados AOT-AM em água serem facilmente extraídos para fase clorofórmio (SATORI *et al.*, 1967). O esquema da reação AOT e AM é mostrado na Figura 4.8.

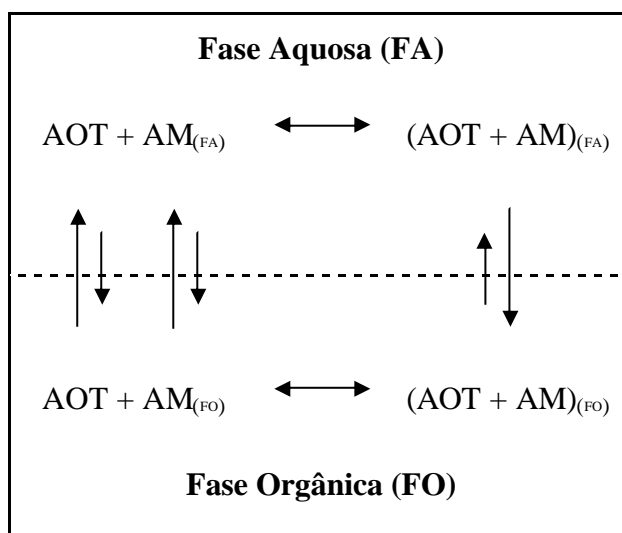


Figura 4.8 - Esquema de equilíbrio de AOT e AM nas fases aquosa e orgânica (clorofórmio).

A investigação efetuada está coerente com a literatura Satori *et al.* (1967) e Koga *et al.* (1999), onde se pôde concluir que as moléculas de AOT sozinhas não se transferem para a fase clorofórmio, apenas se associadas ao par de íons do AOT e AM, podem ser extraídas para a fase clorofórmio.

4.3.1.2 ESPECTROFOTOMETRIA DOS REAGENTES ENVOLVIDOS NA REAÇÃO DO WEPS

Como mencionado anteriormente, inicialmente obteve-se um espectro de varredura na região de 190-1100 nm, a fim de identificar o pico de absorção máxima de cada componente puro envolvido na reação de polimerização do WEPS. Foi observado que ambos os reagentes, AOT (surfactante) e PVP (agente estabilizante) possuem uma banda de absorção máxima em 210 nm, como pode ser observado na Figura 4.9.

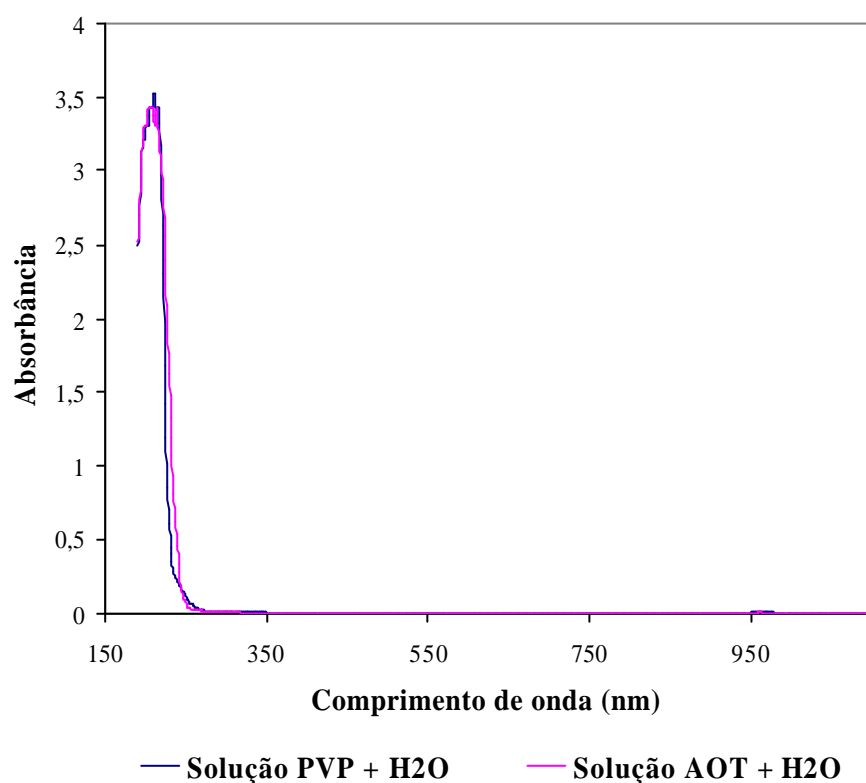


Figura 4.9 - Espectro na região do UV-vis do PVP e do AOT em água.

Como os dois reagentes que estavam presentes no meio contínuo resultante das reações analisadas possuíam bandas de absorção sobrepostas, foi necessário extrair um dos reagentes para que fosse possível identificar apenas o de interesse, ou seja, o surfactante AOT.

O método foi aplicado nas três amostras de meio contínuo das reações de WEPS (Padrão/não reagida, Rx1 e Rx2) e o AOT foi extraído da mesma forma em todos os casos,

conforme o procedimento descrito na Figura 3.14. Devido à forte coloração do Azul de Metileno, foi necessário diluir as soluções para realizar a análise de espectrofotometria. As diluições realizadas foram 1:100 mL e 5:10 mL em clorofórmio. Foi utilizado o mesmo solvente na calibração do aparelho.

As três amostras, Padrão/não reagida, Rx1 e Rx2 foram analisadas a fim de estimar a concentração do surfactante presente nas mesmas, como pode ser observado na Figura 4.10.

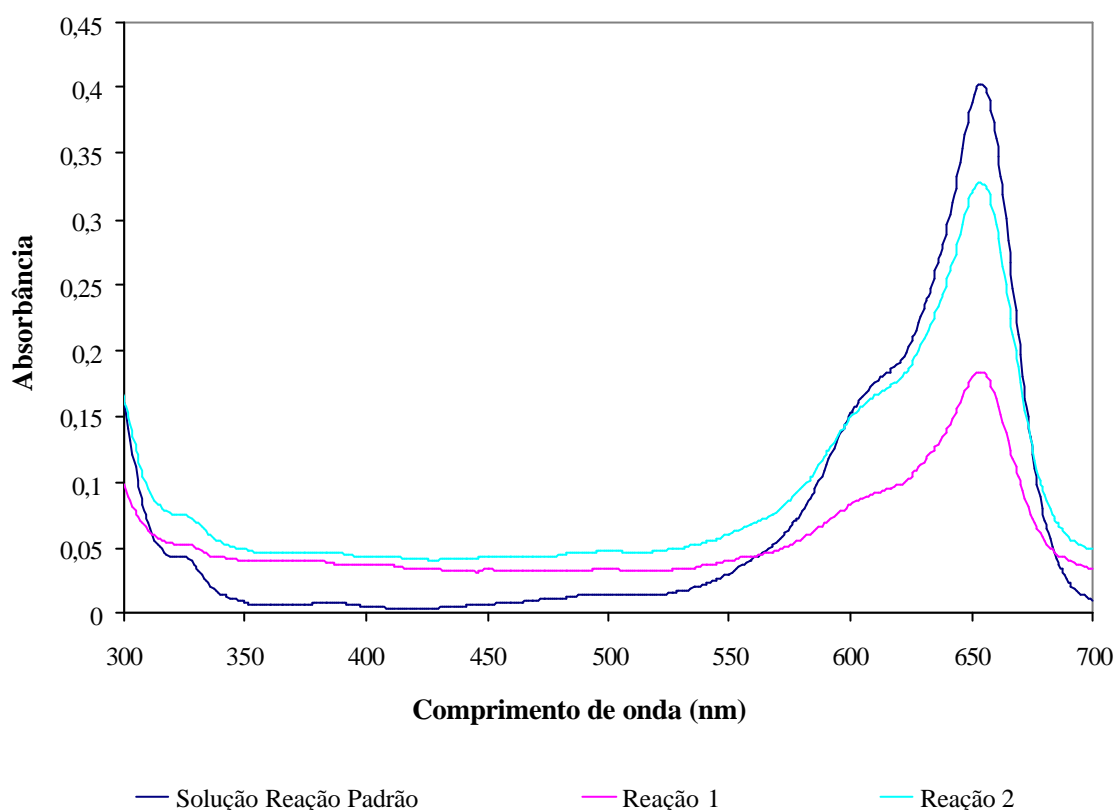


Figura 4.10 - Espectro na região do UV-vis das Reações WEPS Padrão, Rx1 e Rx2.

Conforme a Figura 4.10, o pico de absorvância máxima do AOT extraído das amostras, não aparece mais em 210 nm, conforme obtido inicialmente na Figura 4.9. O pico de absorvância máxima do AOT deslocou-se para 655 nm.

O deslocamento dos picos pode ser explicado pelo fato do reagente não se encontrar mais isolado, mas sim, interagindo com o estabilizante da reação (PVP) e até mesmo com o corante Azul de Metileno, formando assim uma mistura ou um complexo.

Para confirmar essa hipótese novas análises foram realizadas com o intuito de avaliar qual a relação e interação entre esses três reagentes e como isso podia interferir na absorbância obtida. A Figura 4.11 mostra os picos de absorbância máxima dos reagentes AOT, PVP, AM e H_2O , combinados e não reagidos.

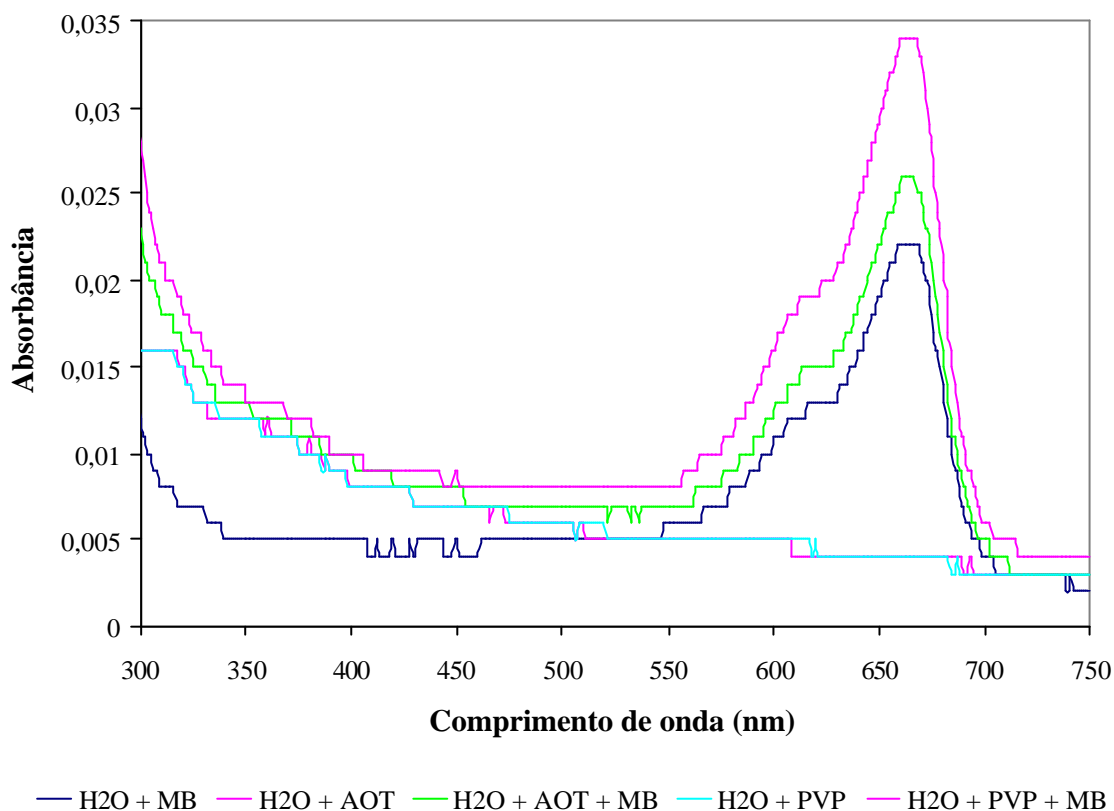


Figura 4.11 - Espectro na região do UV-vis dos reagentes AOT, PVP, AM e H_2O combinados.

Como pode ser observado na Figura 4.11, o corante azul de metileno possui um pico de absorção máxima em 655 nm, $H_2O + PVP$ e $H_2O + AOT$ não possuem pico em 655 nm, e sim em 210nm, conforme Figura 4.10. Mas quando se mistura $H_2O + PVP + AM$ e $H_2O + AOT + AM$, a interação e possível formação de complexo, provoca o deslocamento do equilíbrio do sistema para o pico do corante que absorve fortemente em 655 nm. Este princípio pode ser baseado no Método de Bradford que é uma técnica utilizada para a determinação de proteínas totais que utiliza o corante de "Coomassie brilliant blue" BG-250, (BRADFORD, 1976).

4.3.1.3 CONCENTRAÇÃO DO AOT PRESENTE NAS REAÇÕES DE WEPS ANALISADAS

Analisando o espectro de UV-vis obtido na Figura 4.10, foi possível estimar a concentração de AOT que não migrou para fase orgânica, ficando assim no meio contínuo. A partir da concentração inicial de AOT na reação padrão/não reagida, de 0,0111 g/mL foi possível determinar a concentração residual do mesmo no meio contínuo das reações Rx1 e Rx2.

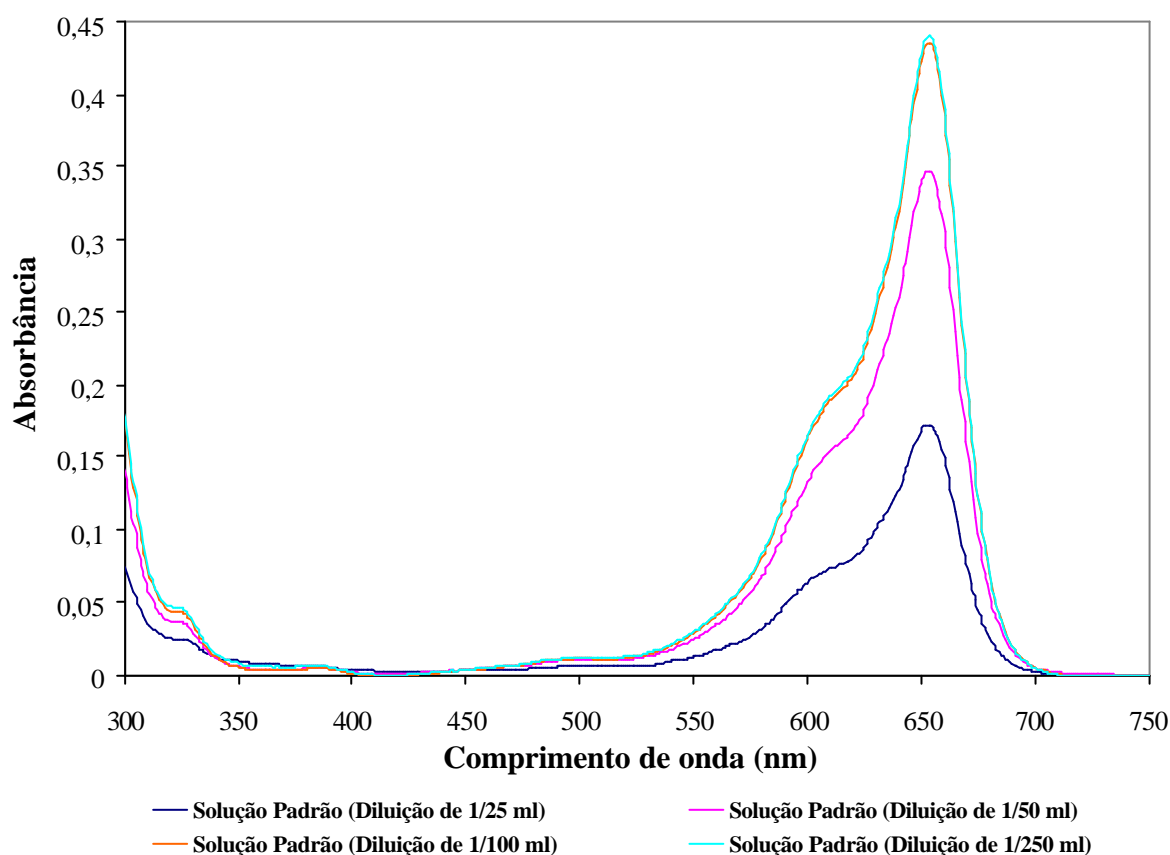


Figura 4.12 - Curva de calibração da solução de reação padrão.

Admitindo uma dependência linear da concentração com a absorbância, como pode ser observado através da curva de calibração apresentada na Figura 4.12, estimou-se uma incorporação de AOT de 65% e de agente expensor de 9,36% na matriz polimérica para Rx1 e para Rx2, de 20% e 7,61% respectivamente.

Em relação às pressões de aspersão utilizadas nas reações, supõe-se que a maior pressão utilizada na Rx1 para a aspersão do agente de expansão (água) provocou a diminuição do volume da fase dispersa (água) em relação à contínua (estireno) na emulsão primeiramente formada. Quanto menor o volume da fase dispersa em relação à contínua, menor a área interfacial e a energia livre do sistema, ou seja, maior a estabilidade termodinâmica da emulsão, resultando assim, em uma maior incorporação de água na matriz polimérica (CREVECOEUR, 1997 e NEVES, 2002).

Referente à quantidade de AOT resultante nas amostras de meio contínuo avaliadas, acredita-se que devido ao fato do surfactante aumentar a afinidade entre a fase dispersa (água) e a fase contínua (estireno), a maior incorporação do mesmo na gota de estireno provocará um aumento de afinidade entre as fases, resultando em maior estabilidade entre as mesmas e consequentemente, maior incorporação de água na matriz polimérica, conforme observado na Rx1, a qual apresentou maior migração de AOT (65%) e maior incorporação de água (9,36%).

4.4 OBTENÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL UTILIZANDO ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO – AUMENTO DE ESCALA DO REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

A partir dos resultados obtidos através dos experimentos realizados na Unidade Experimental A e estabelecimento dos parâmetros reacionais que levaram a obtenção do produto final com melhores características de incorporação de água, distribuição do tamanho de partículas e das gotas incorporadas na matriz polimérica, foi dado início a segunda etapa deste trabalho, na qual foram realizados experimentos para produção do material na Unidade Experimental B, de maior porte que a primeira.

Resumidamente, esta unidade experimental difere daquela em que os testes foram realizados até o momento com relação à capacidade do reator (cinco vezes maior), o sistema

de agitação (haste do agitador vertical e impelidor tipo hélice) e seu sistema de monitoramento e controle, que permite operação remota e controle mais efetivo da curva de aquecimento, da temperatura do meio reacional e da taxa de agitação. O procedimento da reação de polimerização utilizado foi o mesmo que o descrito no item 3.6.1.

Os objetivos foram de avaliar o comportamento do sistema frente a uma escala maior, manter a eficiência de incorporação do agente de expansão e reproduzir os resultados obtidos. As características avaliadas foram a quantidade de agente expansor efetivamente incorporada na matriz polimérica, distribuição do tamanho de partículas, diâmetro médio e dispersão do tamanho das gotas de água incorporadas, os valores de tamanho médio e dispersão das células formadas e comparação visual do interior das pérolas após a pré-expansão.

O gráfico de distribuição do tamanho de partículas para os materiais obtidos na Unidade Experimental A e Unidade Experimental B são apresentados na Figura 4.13.

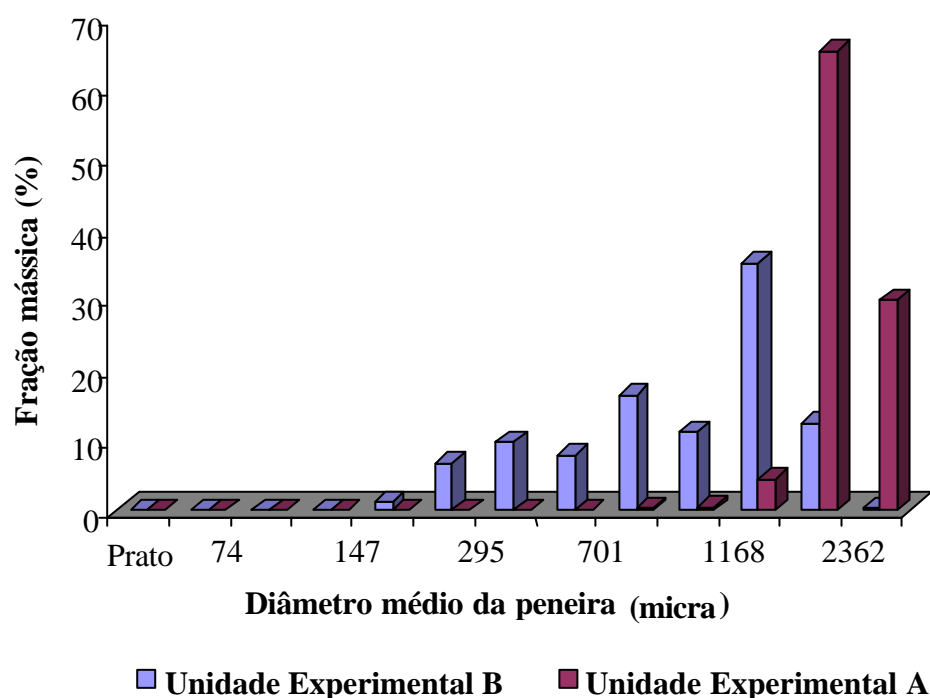


Figura 4.13 - Distribuição do tamanho de partículas para os materiais obtidos na (a) Unidade Experimental A e (b) Unidade Experimental B.

Através da Figura 4.13, pode-se observar que mantendo todos os parâmetros reacionais inalterados, a distribuição do tamanho de partículas na Unidade Experimental B

resultou em tamanhos menores em relação à Unidade Experimental A. Isso pode ser atribuído à mudança do sistema de agitação, mais eficaz que a primeira, e pela diferença da geometria do reator, que provocou com que 58% das partículas situassem dentro da faixa em estudo (diâmetros de 991 μm a 2.362 μm), contra 99% obtido na Unidade Experimental A.

A massa molar média ponderal, nas condições reacionais utilizadas, foi determinada em 183.000 g/gmol, que se encontra dentro da faixa de aplicação industrial para o EPS, de 130.000 g/gmol a 180.000 g/gmol (BISHOP, 1971 e YUAN *et al.*, 1991).

O teor de monômero residual encontrado, (Anexo A – Cromatografia Gasosa), foi de 6,85%, ou seja, um grau de conversão de 93,15%. Esse valor de conversão está abaixo do valor desejado para embalagens comerciais de EPS, que deve ser superior a 99,50%. O objetivo do trabalho foi de avaliar o emprego de um agente de expansão alternativo e produzir um polímero que possa ser expandido utilizando água e pentano como agentes de expansão, então o teor de monômero residual não tem interesse imediato (exceto pela sua influência sobre a T_g , conforme descrito mais adiante). Cabe ressaltar que uma vez desenvolvido o procedimento para a obtenção do EPS com baixo teor de pentano, a eliminação do monômero residual não apresenta dificuldades.

As pérolas de poliestireno expansível produzidas foram fraturadas e avaliadas por Microscópio Eletrônico de Varredura. A Figura 4.14 mostra micrografias desse material obtido nas Unidades Experimentais A e B, antes do processo de pré-expansão.

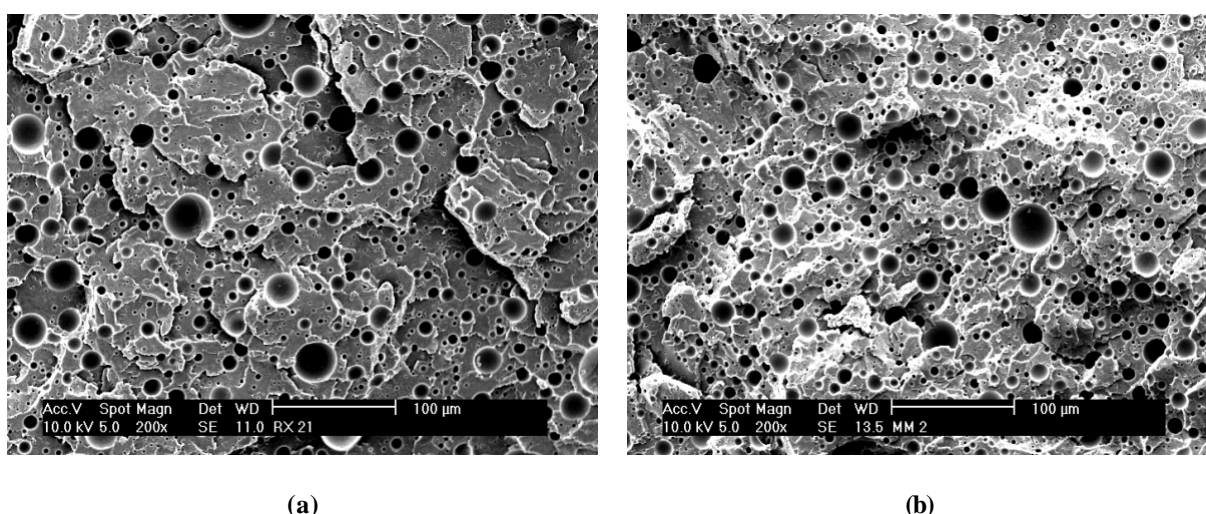


Figura 4.14 - Micrografia das partículas (a) Unidade Experimental A e (b) Unidade Experimental B, antes da pré-expansão.

A Tabela 4.5 apresenta os valores de incorporação, diâmetro médio e dispersão do tamanho das gotas do agente expensor (água). O número das gotas contadas foi tal que permitiu a estabilização do desvio padrão e a variação do desvio padrão com o número de gotas contadas está representado na Figura 4.15.

Tabela 4.5 - Incorporação, diâmetro médio e dispersão do tamanho das gotas de agente de expansão.

<i>Unidade Experimental</i>	<i>Incorporação (%)</i>	<i>Diâmetro médio (μm)</i>	<i>Dispersão (-)</i>
<i>A</i>	13,86	8,23	0,73
<i>B</i>	13,63	8,57	0,53

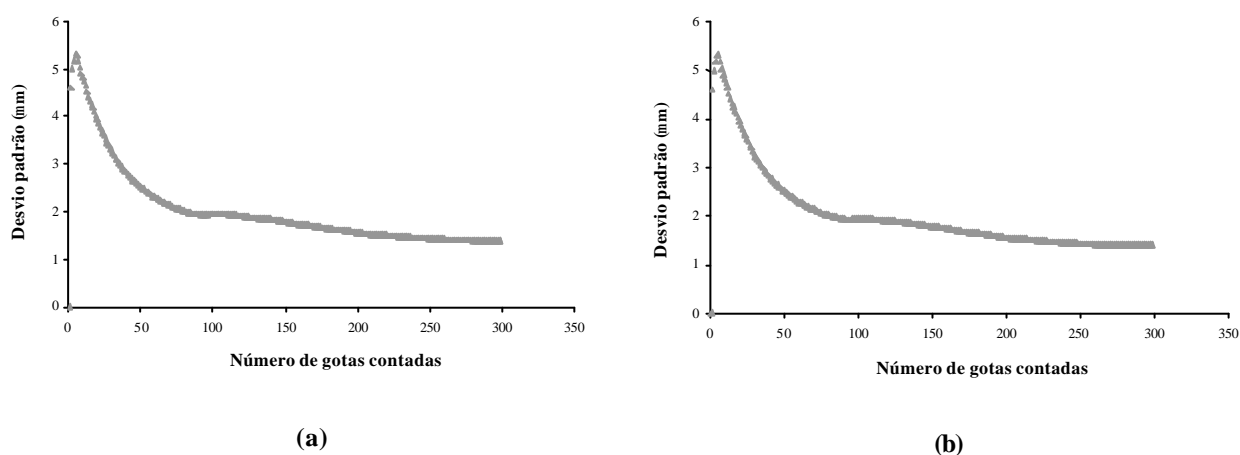


Figura 4.15 - Gráfico da variação do desvio padrão do diâmetro das gotas com o número de contagens contadas para (a) Unidade Experimental A e (b) Unidade Experimental B.

Os dados mostram que a eficiência de incorporação não apresentou queda e a quantidade de agente de expansão incorporado apresentou uma pequena redução, de 1,66%, no material produzido na Unidade Experimental B. Assim, os resultados obtidos nos testes iniciais (Unidade Experimental A), foram reproduzidos de forma satisfatória em escala maior.

As partículas produzidas na Unidade Experimental B, correspondentes a fração de 991 μm a 2.360 μm , foram pré-expandidas a temperatura de 120°C. A Figura 4.16 mostra a micrografia obtida.

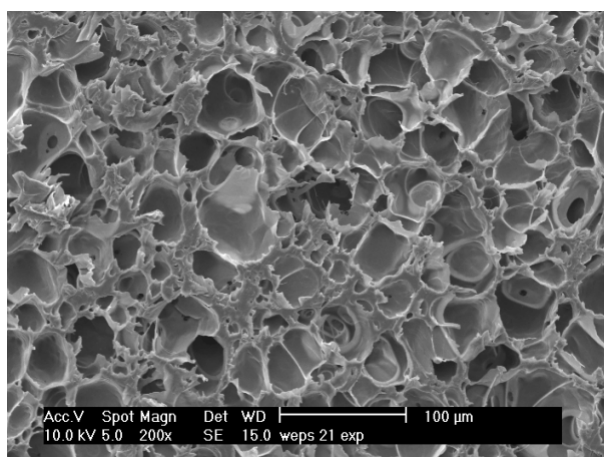


Figura 4.16 - Micrografia das partículas obtidas na Unidade Experimental B, após pré-expansão.

Os valores de tamanho médio e dispersão das células formadas após a pré-expansão foram calculados. A Tabela 4.6 apresenta tais valores e a Figura 4.17 mostra a evolução do desvio padrão do tamanho das células com o número de células contadas.

Tabela 4.6 - Tamanho médio e dispersão do tamanho das células formadas após a pré-expansão.

<i>Unidade Experimental</i>	<i>Diâmetro médio (μm)</i>	<i>Dispersão (-)</i>
B	31,00	0,42

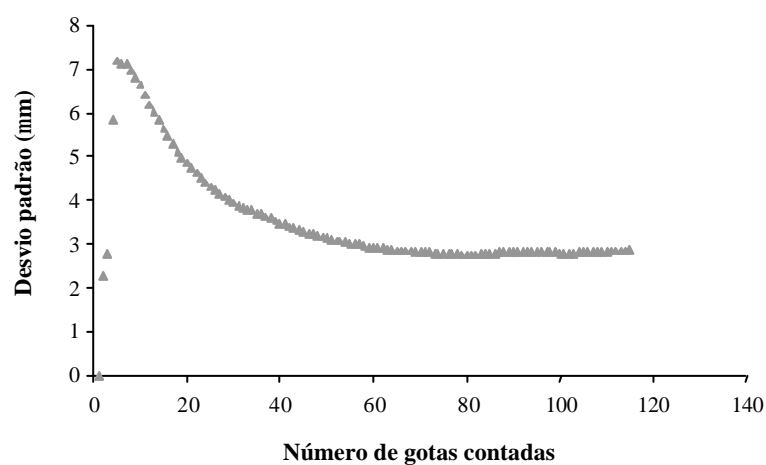


Figura 4.17 - Gráfico da variação do desvio padrão do tamanho médio das células formadas após a pré-expansão do material para Unidade Experimental B.

A análise de DSC (Anexo B) mostrou que o polímero passou pela transição vítrea na faixa de temperatura de 58,16°C a 73,64°C e a temperatura de transição vítrea, T_g , foi considerada como sendo 66,23°C. Billmeyer (1984) apresenta uma correlação para a variação da T_g em função da massa molar numérica média. Para \overline{M}_n determinada, que foi de 157.000 g/gmol, a T_g deveria situar-se em torno de 98°C. A diferença entre a T_g esperada e a determinada pode ser explicada pela presença do resíduo de monômero, pois se sabe que a presença de diluentes de baixo peso molecular, como o estireno, tem o efeito de diminuir a temperatura em que o material passa pela transição vítrea, conhecido como plastificação.

O fato de que a expansão do material ser conduzida a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea do polímero bem como a presença de monômero não reagido nas pérolas aumenta a possibilidade de ocorrência de defeitos na estrutura poliédrica do poliestireno expandido (GONÇALVES, 2003 e CREVECOEUR, 1997). Tais defeitos são responsáveis pela obtenção de razões de expansão abaixo do valor máximo esperado e pelo aumento da massa específica das pérolas de EPS. Eles podem ser entendidos como ruptura das células, formação de canais e colapso das células.

4.5 INCORPORAÇÃO DE PENTANO

O objetivo principal da incorporação de água e pentano como agentes de expansão do poliestireno é a produção de um material com capacidade de competir com o produto disponível comercialmente e diminuir o impacto ambiental gerado pelas indústrias de EPS. O procedimento para a produção do material em estudo, explanado no item 3.6.2, é bastante semelhante ao da produção do EPS contendo apenas água como agente de expansão.

Para tanto, foram utilizados três diferentes quantidades de adição de pentano, a fim de avaliar as características do produto final e utilizar de comparativo com o EPS comercialmente disponível. As quantidades de reagentes e pentano utilizadas nas reações estão relacionadas na Tabela 4.7.

Os resultados dos percentuais de pentano efetivamente incorporados nos materiais produzidos podem ser observados na Figura 4.18, a qual apresenta os gráficos de

Cromatografia Gasosa, em maiores detalhes no Anexo C, das amostras resultantes das Reações 1, 2 e 3 com incorporação efetiva de 2,45%, 2,62% e 5,94%, respectivamente.

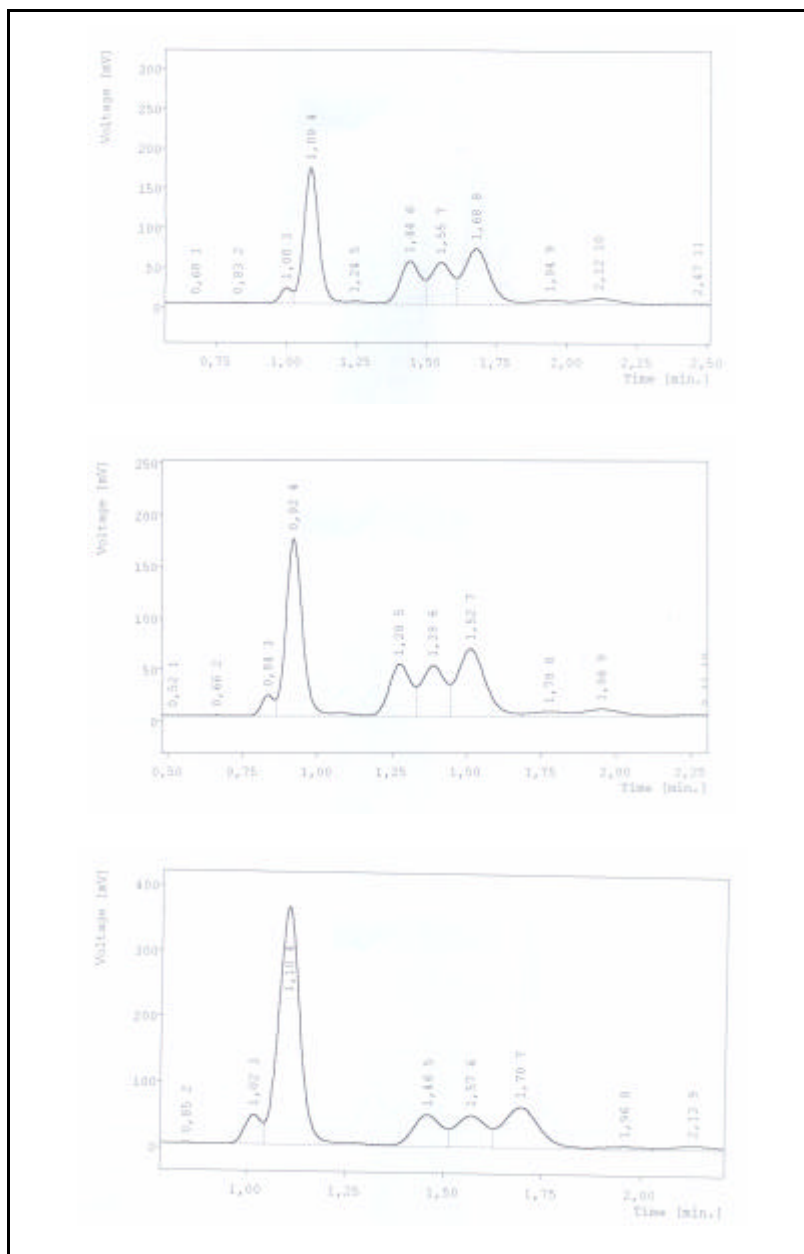


Figura 4.18 - Cromatografia Gasosa das amostras de Reação 1, 2 e 3 e com incorporação de pentano efetiva de 2,45%, 2,62% e 5,94%, respectivamente.

Tabela 4.7 - Quantidades dos reagentes e pentano utilizadas nas Reações 1, 2 e 3.

<i>Reagente</i>	<i>Quantidade Utilizada</i>		
<i>Estireno</i>	1.275,00 mL		
<i>Água</i>	3.100,00 mL		
<i>BPO</i>	4,50 g		
<i>AOT_{60%}</i>	15,00 g		
<i>Solução aquosa de NaCl 0,9%</i>	266,00 mL		
<i>PVP</i>	18,00 mL		
<i>Poliestireno</i>	355,00 g		
<i>Agente Reticulante</i>	1,17 g		
<i>Pentano</i>	<i>Reação 1</i>	<i>Reação 2</i>	<i>Reação 3</i>
	75 mL	120 mL	250 mL

Os dados obtidos demonstram que é possível promover a incorporação de água e de pentano no poliestireno para produção EPS com agentes de expansão alternativos.

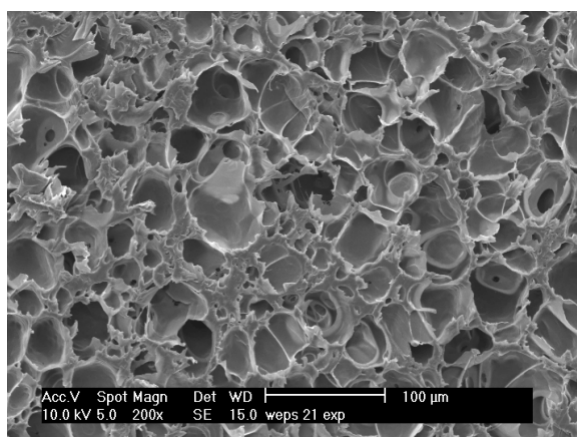
A pré-expansão das amostras produzidas com diferentes incorporações de pentano, medidas do tamanho médio das células formadas, dispersão e razão de expansão obtidas, estão descritas no próximo item, bem como, é feita uma comparação entre o material produzido, o EPS disponível comercialmente e o EPS contendo apenas água como agente de expansão.

4.6 COMPARAÇÃO ENTRE O EPS CONVENCIONAL X EPS COM ÁGUA COMO AGENTE DE EXPANSÃO X EPS COM ÁGUA E PENTANO COMO AGENTES DE EXPANSÃO

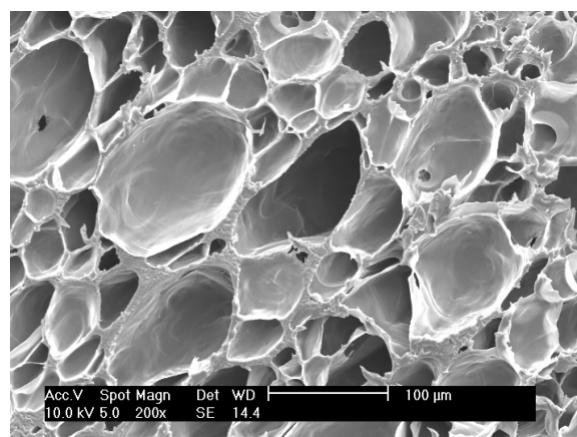
Na terceira etapa dos experimentos realizados neste trabalho, foram feitas algumas comparações entre o EPS que usa água como agente de expansão, o convencional comercializado e o que usa água e pentano como agentes de expansão.

Vale acrescentar que o EPS convencional não foi pré-expandido utilizando os mesmos equipamentos e condições operacionais que o EPS produzido nos experimentos relatados ao longo deste trabalho. O EPS convencional foi pré-expandido utilizando vapor saturado a 100°C em um pré-expansor industrial.

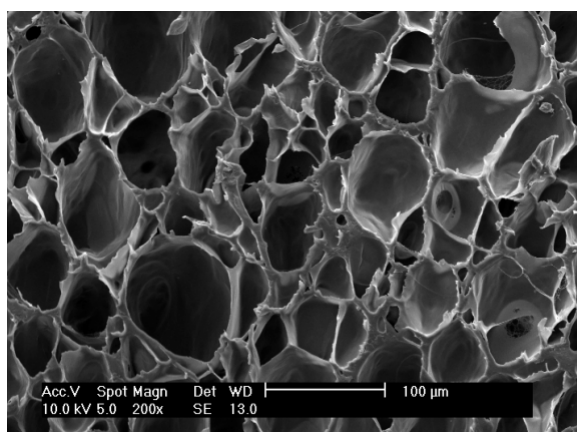
A Figura 4.19 mostra micrografias do EPS produzido utilizando apenas água como agente de expansão, do EPS que utiliza água e pentano como agentes de expansão (com 2,62% e 2,45% de pentano) e do EPS disponível comercialmente em ampliação de 200x. Já a Figura 4.20 apresenta micrografias do EPS produzido utilizando apenas água como agente de expansão, do EPS que utiliza água e pentano como agentes de expansão (com 5,94% de pentano) e do EPS disponível comercialmente em ampliação de 50x.



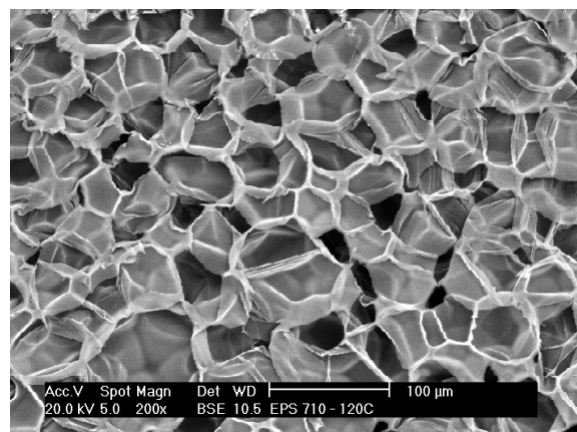
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.19 - Micrografias das partículas, após pré-expansão, (a) do EPS com água como agente de expansão, (b) com água e 2,62% de pentano, (c) com água e 2,45% de pentano (d) do EPS disponível comercialmente.

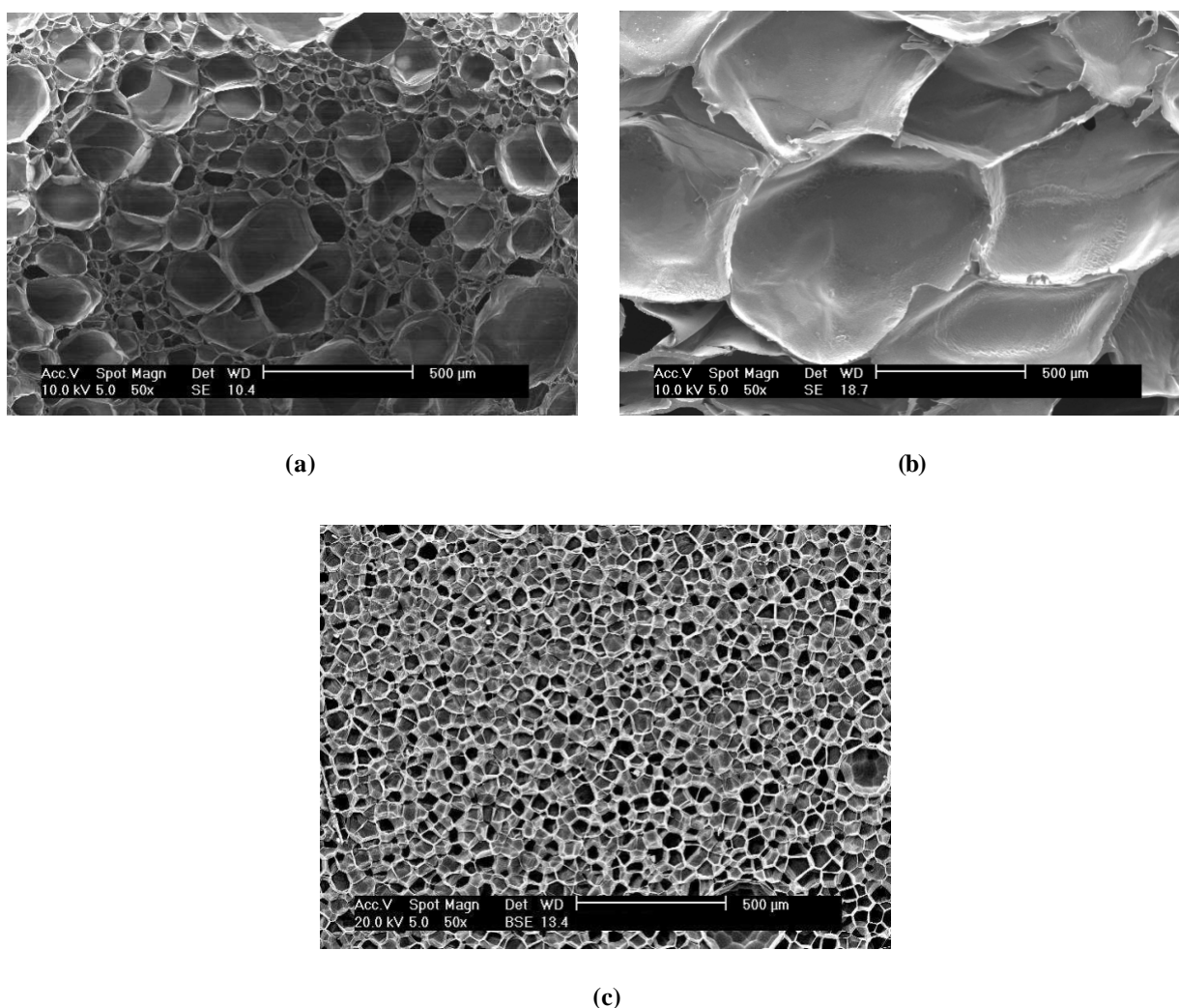


Figura 4.20 - Micrografias das partículas, após pré-expansão, (a) do EPS com água como agente de expansão, (b) com água e 5,94% de pentano, (c) do EPS disponível comercialmente.

Na Tabela 4.8, estão agrupados os dados de tamanho médio e dispersão do tamanho das células referentes ao material desenvolvido, ao EPS contendo apenas água e o comercialmente disponível. Para a determinação dos valores para as amostras analisadas, foram contadas tantas células quanto necessário para a estabilização do desvio padrão. A razão de expansão obtida nas amostras listadas na Tabela 4.8 serão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 - Tamanho médio e dispersão do tamanho das células do EPS contendo apenas água como agente de expansão, água e pentano e o comercialmente disponível.

<i>Características das células formadas</i>	<i>EPS com água – escala maior</i>	<i>EPS com água + 2,45% de C₅H₁₂</i>	<i>EPS com água + 2,62% de C₅H₁₂</i>	<i>EPS com água + 5,94% de C₅H₁₂</i>	<i>EPS disponível comercialmente</i>
<i>Tamanho médio (μm)</i>	31,00	42,55	43,83	716,44	38,18
<i>Dispersão</i>	0,42	0,52	0,64	0,17	0,38

As dimensões das células formadas após a pré-expansão do EPS contendo apenas água como agente de expansão, apresenta valores menores que as do EPS convencional, na ordem de 19%. Os valores de dispersão do diâmetro das células não apresentaram diferença significativa.

Dentre as amostras produzidas contendo água e pentano como agentes de expansão, pode-se afirmar que aquela que apresenta uma incorporação efetiva de 2,45% de pentano foi a que obteve características próximas do EPS disponível comercialmente. As dimensões das células formadas neste material apresentam valores maiores que as do EPS comercial, na ordem de 15%, entretanto, os valores calculados de dispersão do tamanho das células estão acima do desejado, porém, melhor que os das duas outras amostras com pentano, o que sugere que o processo de emulsificação do agente de expansão na mistura monômero/polímero deve ser otimizado. Além disso, como o objetivo principal é a produção de um material com capacidade de competir com o produto disponível comercialmente, os fatores que merecem atenção são as propriedades macroscópicas, sobretudo mecânicas, das peças moldadas do material. A princípio não se pode afirmar que o EPS com água e pentano apresentará desempenho inferior ou superior ao EPS convencional frente a ensaios mecânicos aplicáveis ao caso do poliestireno expansível.

Tabela 4.9 - Razão de expansão do EPS contendo apenas água como agente de expansão, água e pentano e o comercialmente disponível.

<i>Razão de expansão</i>	<i>EPS com água – escala maior</i>	<i>EPS com água + 2,45% de C_5H_{12}</i>	<i>EPS com água + 2,62% de C_5H_{12}</i>	<i>EPS com água + 5,94% de C_5H_{12}</i>
	1,08	3,43	2,54	4,60

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesta dissertação foi realizado um estudo e desenvolvimento de uma metodologia de produção do EPS utilizando em conjunto a água e pentano como agentes de expansão, proceder a expansão do polímero obtido da mesma maneira em que é realizada industrialmente, e em paralelo comparar as características de expansão do EPS convencional e do EPS contendo apenas água como agente de expansão. A metodologia desenvolvida tem também como objetivo a reciclagem de EPS através da incorporação de finos provenientes da indústria durante a etapa de polimerização do material em estudo. O trabalho desenvolvido propõe formar a emulsão pela aspersão da água na forma de gotas sobre o monômero que, então, são mantidas estáveis pela ação do surfactante e a impregnação do pentano ocorre após a formação total das partículas de poliestireno, o que leva aproximadamente quatro horas de reação. Esse método se mostrou eficaz, já que as pérolas de poliestireno obtidas desse modo contém água e pentano no seu interior e possuem a capacidade de expandir.

As características relevantes do material obtido, antes e após a pré-expansão, foram determinadas: massa molar média ponderal, massa molar média numérica, teor de monômero residual, temperatura de transição vítrea, quantidade dos agentes de expansão incorporados, razão de expansão, distribuição do tamanho das partículas produzidas, diâmetro médio e dispersão dos diâmetros das gotas de água incorporada e, finalmente, o tamanho médio e dispersão dos tamanhos das células formadas após a expansão.

Após cada etapa deste trabalho, os dados de caracterização foram levantados e avaliando o comportamento do material frente às mudanças implementadas. Valores de massa molar média ponderal situaram-se em torno de 183.000 g/gmol, e massa molar média numérica em torno de 157.000 g/gmol, dentro da faixa indicada para o EPS, e grau de conversão. A temperatura de transição vítrea do material, contendo apenas água como agente expensor foi de 66,23°C, valor que pode ter favorecido a ocorrência de defeitos na estrutura celular formada na pré-expansão, no caso do EPS contendo apenas água.

Os resultados de incorporação de água, distribuição do tamanho de partículas e das gotas incorporadas na matriz polimérica, para o EPS contendo apenas água como agente de expansão, foram reproduzidos em escala maior de produção, para um volume reacional aproximadamente cinco vezes maior e em reatores sem semelhança geométrica entre si. O sistema de suspensão mostrou-se estável, adequado à adição do pentano e a proposta de produção pôde ser considerada como bem sucedida.

O objetivo principal da incorporação de água e pentano como agentes de expansão do poliestireno, e desta dissertação de mestrado, é a produção de um material com capacidade de competir com o produto disponível comercialmente e diminuir o impacto ambiental gerado pela emissão de altos volumes de hidrocarbonetos voláteis pelas indústrias de EPS. Para tanto, foram utilizados três diferentes quantidades de adição de pentano, objetivando avaliar as características do produto final e utilizar de comparativo com o EPS disponível comercialmente e com o EPS contendo apenas água. Os dados obtidos demonstram que é possível promover a incorporação de água e de pentano no poliestireno e através das análises das amostras por cromatografia gasosa, obteve-se incorporação efetiva de 2,45%, 2,62% e 5,94% de pentano.

Pela técnica de aspersão utilizada neste trabalho, foi possível obter incorporação de 13,86% de água na matriz polimérica, o que resultou primeiramente numa expansão de 1,08 vezes do volume original das pérolas do polímero. A produção do EPS utilizando em conjunto água e pentano como agentes de expansão resultou em uma razão de expansão de 3,43 vezes, no caso do polímero com incorporação efetiva de 2,45% de pentano.

O material obtido foi comparado com o EPS contendo apenas água como agente de expansão e com o EPS disponível comercialmente, apesar de terem sido pré-exandidos em equipamentos diferentes. Embora as células formadas tivessem dimensões menos uniformes entre si, em função da diferença dos pontos de ebulição dos dois agentes de expansão (água = 100°C e pentano = 36°C), a estrutura celular formada pelo material com incorporação efetiva de 2,45% de pentano, se apresentou bastante semelhante à do EPS convencional e com maior razão de expansão que o EPS contendo água. Entretanto, a dispersão do tamanho das células obtidas não foi satisfatória comparada à baixa dispersão apresentada pelo material convencional. Como é necessária mais energia para que o material desenvolvido seja expandido, fez-se necessária a construção de um pré-expansor piloto. Ele opera em regime de batelada e utiliza vapor como fluido de aquecimento. Infelizmente, o equipamento não conta com controle das condições de expansão tão efetivo quanto os equipamentos de porte

industrial. Esse fato pode ter prejudicado o desempenho do material e suas comparações com o EPS convencional, que foi expandido em equipamentos industriais específicos.

Objetivando a reciclagem das partículas que não possuem aplicação direta na indústria, com diâmetro inferior a 400 μm , foram adicionados diferentes percentuais de EPS na reação de polimerização e avaliado a sua influência na DTP e na incorporação de água no polímero produzido. À medida que a porcentagem de EPS adicionado à reação de polimerização do estireno foi aumentada, verifica-se um deslocamento do tamanho das partículas para a região de diâmetros maiores, devido ao aumento da viscosidade da fase dispersa que essa adição provoca. Quanto a incorporação de água, a adição de EPS na reação de polimerização do estireno possibilitou um aumento da mesma na matriz polimérica.

O tempo de adição do agente estabilizante, poli (pirrolidona vinílica) – PVP, em função da distribuição do tamanho das partículas foi também avaliado. Os resultados obtidos demonstraram que o adiamento da adição do agente estabilizante levou a um aumento no diâmetro médio das partículas.

A influência da incorporação do surfactante nas partículas de poliestireno com a incorporação do agente de expansão (água), o resíduo do mesmo foi avaliado e quantificado no meio contínuo resultante da suspensão de cada reação analisada. Para tanto, foi utilizado o método de espectrofotometria de ultravioleta visível e do corante catiônico azul de metileno. Através dos espectros das reações realizadas e de uma curva de calibração da reação padrão do WEPS, foi possível estimar a concentração de AOT que não migrou para fase orgânica, ficando assim no meio contínuo. Das amostras de reações analisadas, aquela que obteve menor concentração de AOT no meio contínuo, foi aquela que resultou em um polímero com maior incorporação de água.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar, a avaliação mais detalhada de fatores que podem influenciar a estabilidade da emulsão da água no monômero. Parâmetros que merecem investigação é a concentração de surfactante utilizado e a viscosidade da fase contínua, que afetam as taxas de coalescência e a formação de creme da emulsão.

Apesar das dimensões da estrutura poliédrica formada pelo EPS produzido serem diferentes daquelas comumente exibidas pelo EPS comercial, não se pode, a princípio, propor alguma relação com o desempenho do material em relação a suas propriedades macroscópicas. Tais propriedades, principalmente mecânicas, devem ser avaliadas e, então, sugere-se promover a expansão do EPS obtido em moldes e submetê-lo aos ensaios cabíveis.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM – Associação Brasileira de Indústria Química. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>, Acesso em Outubro de 2005.

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expansível. Mercado de EPS. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br>>, Acesso em: Outubro de 2005.

ADAMSON, A. W., GAST, A. P.. *Phisycal Chemistry of Surfaces*, John Willey e Soons Inc., 6ª edição, Nova York, 1997.

ALOPAEUS, V.; KOSKINEN, J.; KESKINEN, K. I. Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Parte 1: Description and qualitative validation of the model. *Chem. Engng. Sci.*, v. 54, pp. 5887-5899, 1999.

ARAÚJO, P. H. H. **Distribuição de Tamanhos de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização, 1999** - Tese de Doutorado, COPPE / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ARIOLI, R.. **A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão, 2004** - Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BENSON, S. W.; NORTH, A. M.. A simple dilatometric method of determining the rate constants of chain reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, pp. 1339-1345, 1959.

BERGHMANS, H. A. A.. **United States Patent n.6.127.439**, 2000.

BILLMEYER, F. W.. *Textbook of Polymer Science*. 3ª edição. Nova York: John Willey & Sons, Inc., 1984.

BISHOP, R. B.. *Practical Polymerization for polystyrene*. Massachusetts: Cahners Publishing Co., Inc., 1971.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. *Poliestireno*, Revista do BNDES. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>, Acesso em: Julho de 2005.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. *Aspectos Gerais do Poliestireno*, Revista do BNDES. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>, Acesso em: Julho de 2005.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. *Complexo Químico*, Revista do BNDES. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>, Acesso em: Julho de 2005.

BRANDRUP, J.; *Makromol. Chem.; Macromol. Symp.* 57, 57, 1992.

BRANDRUP, J.; BITTNER, M.; MICHAELI, W.; MENGES, G. *Recycling and recovery of plastics*; Willenberg, B., Hanser Publishers ed., Munich, 1996.

CALABRESE, R. V.; CHANG, T. P. K.; DANG, P. T.. Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors - Part I: effect of dispersed-phase viscosity. *AIChE Journal*, v. 32, n. 4, pp 657-666, 1986.

CALDERONI, S. *Os Bilhões Perdidos no Lixo*. São Paulo: Editora Humanitas, 3ª edição, 1999.

CANEVAROLO, S. V.; *Polym. Degrad. Stab.* 70, 71, 2000.

CAVIN, L.; ROUGE, A.; MEYER, TH.; RENKEN, A.. Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peroxi)hexano. *Polymer*, v. 41, pp. 3925-3935, 2000.

CEMPRE (Compromisso Empresarial para a Reciclagem). *Fichas Técnicas*. Disponível em: < <http://www.cempre.org.br> >. Acesso em: Março de 2005.

CEPIS (Centro Pan-americano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente). *Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado – Plásticos*. Disponível em: < <http://www.cepis.ops-oms.org> >. Acesso em Março de 2005.

CHUI, W.Y; CARRAT, G. M.; SOONG, D. S.. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. *Macromolecules*, v. 16, pp 348-357, 1983.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F.. **Chemical Engineering**. 2ª edição. Nova York: Pergamon Press Inc., 1968.

CREVECOEUR, J.J.. **Water expandable polystyrene (WEPS)**, 1997 - Tese de Pós-Doutoramento, Eindhoven University of Technology, Eindhoven.

CREVECOEUR, J.J., NELISSEN, L., LEMSTRA, P.J.. Water expandable polystyrene (WEPS), Part 1. Strategy and Procedures, *Polymer*, v. 40, pp. 3685-3689, 1999.

CREVECOEUR, J.J., NELISSEN, L., LEMSTRA, P.J.. Water expandable polystyrene (WEPS), Part 2. In-situ synthesis of (block)copolymer surfactants, *Polymer*, v. 40, pp. 3691-3696, 1999.

CREVECOEUR, J.J., COOLEGEM, J.F., NELISSEN, L., LEMSTRA, P.J.. Water expandable polystyrene (WEPS), Part 3. Expansion behaviour, *Polymer*, v. 40, pp. 3697-3702, 1999.

CREVECOEUR, J. J.. **United States Patent nº 6.160.027**, 2000.

DATKO, A.. **United States Patent nº 6.555.638**, 2003.

EHRIG, R. J.; CURRY, M. J. *Plastics recycling: products and processes*; Ehrig, R. J., ed.; Oxford University Press: New York, 1992.

ÉSPÉR, F. J.; FEIJÓ, A. M.; YOSHIGA, A.; FORINI, S.; WIEBECK, H.; *Resumos do 6o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Gramado, Brasil, 2001.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F.. Considerações sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, nº 1, pp. 1-10, 2002.

FRANZ, R.; WELLE, F.; *Food Addit. Contam.* 19, 502, 2002.

GLUCK, *et al.*. **United States Patent nº 6.297.292**, 2001.

GONÇALVES, O.H.. **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de água como agente de expansão**, 2003, Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HENDRICKSIN, C.; LAVE, L.; MCMICHAEL, F.; *Chemtech.* 25, 56, 1995.

HUANG, Y. J., LEE, L. J.. Optimization of diffusion-controlled free radical polymerization in a distributed parameter system. *Chem. Engng. Sci.*, v. 44, nº 2, pp. 363-376, 1989.

INSTITUTO do PVC. *Reciclagem Mecânica do PVC: Uma Oportunidade de Negócio*. Disponível em: < <http://www.institutodopvc.org> >. Acesso em: março de 2005

JACOB, C.; DE, P. P.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3293, 2001.

KAMINSKY, W. Thermal Recycling of Polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 8, p. 439-448, 1985.

KOGA, M. *et al.* Rapid Determination of Anionic Surfactants by Improved Spectrophotometric Method Using Methylene Blue. *Analytical Sciences*, v.15, 1999.

LAUSBERG, D. *et al.* **United States Patent nº 6.545.062**, 2003.

LEAL-CALDERON, F.; POULIN, P.. Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 04, pp. 223-230, 1999.

LEWIS, P. R. ; *Plástico Industrial*, 29, 60, 2001.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Ed. E-papers, São Paulo, S.P., 2001.

MACHADO, R.A.F., BOLZAN, A.. Control of Batch Polymerization Reactor, *Chem. Engng J.*, v.70, pp. 1-8, 1998.

MACHADO, R. A. F.. **Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partículas produzidas em suspensão**. 2000. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

MADER, F. W.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 57, 15, 1992.

MAHABADY, H. K.; WRIGHT, D.. Semi-Suspension polymerization process. *Macromol. Symp.*, v. 111, pp. 133-146, 1996.

MANO, E.B.. **Introdução a Polímeros**, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, S.P., 1985.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E.. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene – I. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 489-505, 1982.

MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M A.; *Polym. Degrad. Stab.* 78, 491, 2002.

MASCIOLI, C. M.. **Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno**. 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MASPOCH, M. L.; FERRANDO, H. E.; VELASCO, J. I.; *Macromol. Symp.* 194, 295, 2003.

MAZZUCCO, M., M.. **Um sistema difuso para o controle automático de uma unidade de polimerização de estireno em suspensão**. 2001. Exame de Qualificação ao Doutorado - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MIHUT, C.; CAPTAIN, D. K.; GADALA-MARIA, F.; *Polym Eng Sci.* 41, 1457, 2001.

MIKOS, A. G.; TAKOUDIS, C. G.; PEPPAS, N. A.. Reaction engineering aspects of suspension polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 31, pp. 2647-2659, 1986.

MUNZER, M., TROMMSDORFF, E., Polymerizations in Suspension, in: *High Polymers, Interscience*, New York, vol. 29, pp. 106-142, 1977.

NARSIMHAN, G.; GUPTA, J. P.; RAMKRISHNA, D.. A model for transitional breakage probability of droplets in agitated lean liquid-liquid dispersions. *Chem. Engng. Sci.*, v.14, pp.257-265, 1979.

NARSIMHAN, G.; GUPTA, J. P.; RAMKRISHNA, D.. Analysis of drop size distributions in lean liquid-liquid dispersions. *AIChE Journal*, v.26. n.6, pp. 991-1000, 1980.

NEVES, C.H.. **Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física – Controle da granulometria e morfologia do polímero.** 2002. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ODIAN, G.. **Principles of Polymerization**, John Wiley & Sons, Inc., 3ª edição, Nova York, 1991.

O'DRISCOLL, K. F.; BEVINGTON, J. C.. The effect of multifunctional initiators on molecular weight in free radical polymerization. *Eur. Polym. J.*, v. 21, pp. 1039-1043, 1985.

PACKAGING MATERIALS PURCHASE. *Waste Plastic Recycling*. Disponível em: < <http://www.indianpurchase.com> >. Acesso em: maio de 2003.

PAWLAK, A.; PLUTA, M.; MORAWIEC, J.; GALESKI, A.; PRACELLA, M.; *Eur. Polym. J.* 36, 1875, 2000,

PAWLAK, A.; MORAWIEC, J.; PAZZAGLI, F.; PRACELLA, M.; GALESKI, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1473, 2002.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S.; ATVARIS, T. D. Z.; *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 18, 111, 2002.

PLASTICS RESOURCE. *Information on Advanced Recycling Technology*. Disponível em: <<http://www.plasticsresource.com>>. Acesso em: abril de 2003.

PRISYAZHNYUK, A. I.; IVANCHEV, S. S. Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization. *Polym. Sci. USSR*, v. 12, pp. 514-524, 1970.

QMC WEB, *Surfactantes e formação de micelas*. Disponível em <<http://www.quimica.matrix.com/micela>>, Acesso em Agosto de 2005.

RAY, W. H.. On the Mathematical Modelling of Polymerization Reactors, *J. Macromol. Sci. - Revs. Macrom. Chem.*, C8 (1), pp. 1-52, 1972.

RAWLE, A.. *Basic Principles of particle size analysis*. Disponível em: <http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docref/IWTM%20particle%20size>. Acesso em: Fevereiro de 2005.

RENKEN, A.; HUNKELER, D.. Effect of the surfactant blend composition on the properties of polymerizing acrylamide-based inverse-emulsion: characterization by small-angle neutron scattering and quasi-elastic light scattering. *Polymer*, v. 40, pp. 3545-3554, 1999.

RESNICK, W.; MLYNEK, Y.. Drop sizes in an agitated liquid-liquid system. *AIChE Journal*, v. 18, nº 1, pp. 122-127, 1972.

ROBINS, M.M.. Emulsions – ceaming phenomena, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 5, pp. 265-272, 2000

SHARMA, R.. **Surfactant adsorption and Surface solubilization**, Ravi Sharma Editors. 1994.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S.; *Polímeros: Ciênc. Tecnol.* 9, 189, 1999.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; TREVISAN, D. W.; MANRICH, S.; *Polym. Degrad. Stab.* 77, 441, 2002.

SATORI, S. *et al.* *Bunseki Kagaku*, v.16, 1213, 1967.

SCHILISCHTING, R.. **Influência da adição de poliestireno expandido no processo de polimerização do estireno em suspensão**, 2003 – Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SHINNAR, R.. On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels, *J. Fluid Mech.*, v. 10, pp. 259-275, 1961.

SILVEIRA, J.L.; GROTE, Z.V.. Análise Termodinâmica de um Processo de Reciclagem de Poliestireno Expandido (ISOPOR): Um Estudo de Caso. *UNESP*.

SINO, M.A. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm342/reciclagem1.htm>>, Acesso em Setembro 2005.

SIRESP - Sindicato das Indústrias de Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.siresp.org.br>>. Acesso em Maio de 2005./

SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A.. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. *Quim. Nova*, v,28, n.1, p. 65-72, 2005.

SOVOVÁ, H.. Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel - II - comparison of model and experiments. *Chem. Engng. Sci.*, v. 36, pp. 1567-1573, 1981.

SUBRAMANIAN, P. M. Plastic Recycling and Waste Management in the US. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, p. 253-263, 2000.

TADROS, T.F.. **Surfactants**. London: Academic Press, Inc., 1984.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of free radical polymerization up to high conversion I - Method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, pp. 1649-1661, 1996.

TOMRA. *Garrafas de Plástico (PET)*. Disponível em: < <http://www.tomra.com.br> >. Acesso em: janeiro de 2003.

VILLALOBOS, M. A.. **Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators**. 1989. Dissertação de Mestrado - McMaster University, Hamilton, Ontário, Canadá.

VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 42, pp. 629-641, 1991.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E.; PENLIDIS, A.. An updated review on suspension polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 939-965, 1997.

YOON, W. J.; CHOI, K. Y.. Free-radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifunctional initiators. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 46, pp. 1353-1367, 1992.

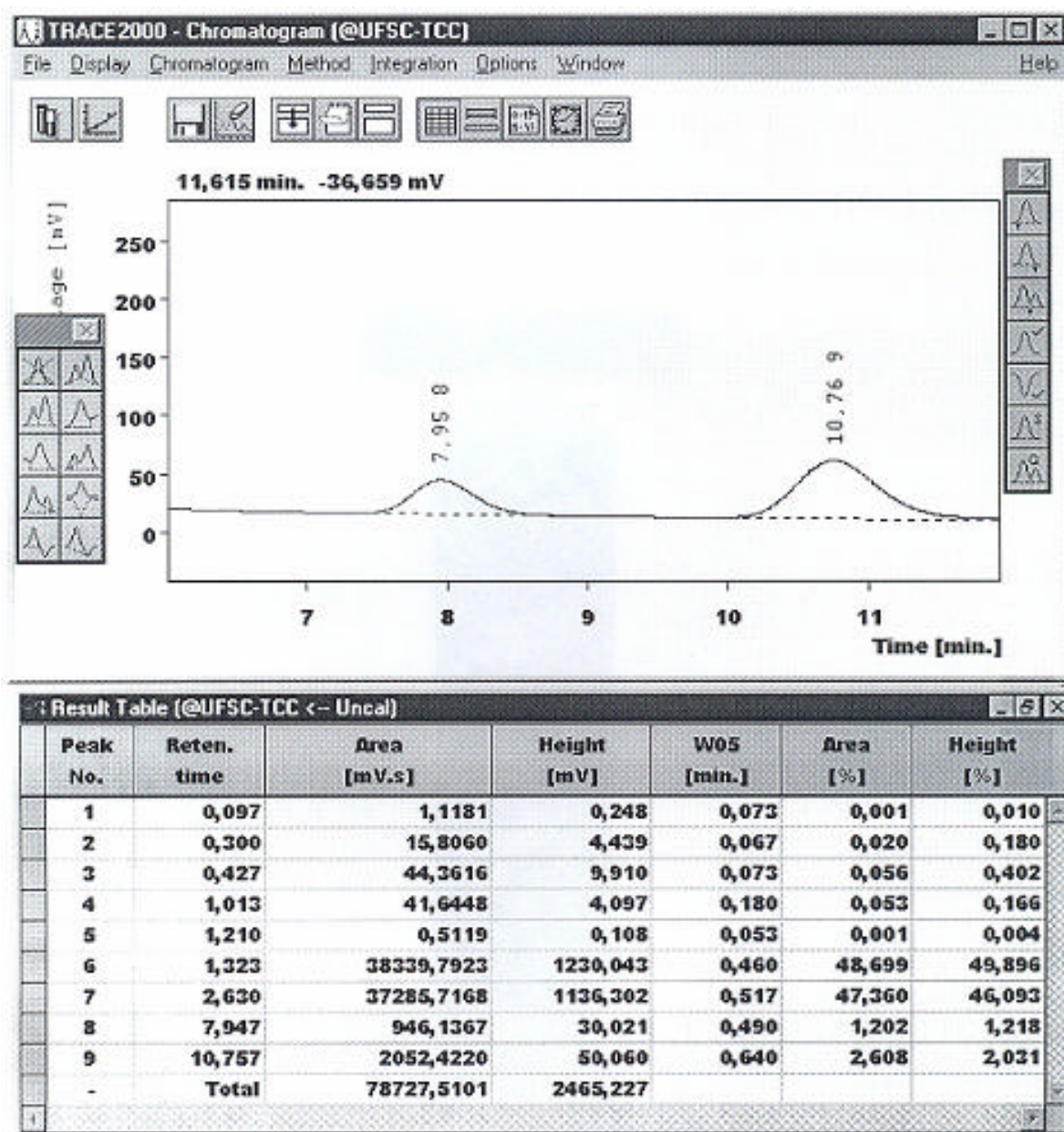
YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H.. Suspension polymerization - A review. *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, pp. 215-259, 1991.

WITTENBERG, D.. **United States Patent n5.096.931**, 1992.

ANEXOS

ANEXO A

AVALIAÇÃO DO TEOR DE MONÔMERO RESIDUAL - CROMATOGRAFIA GASOSA

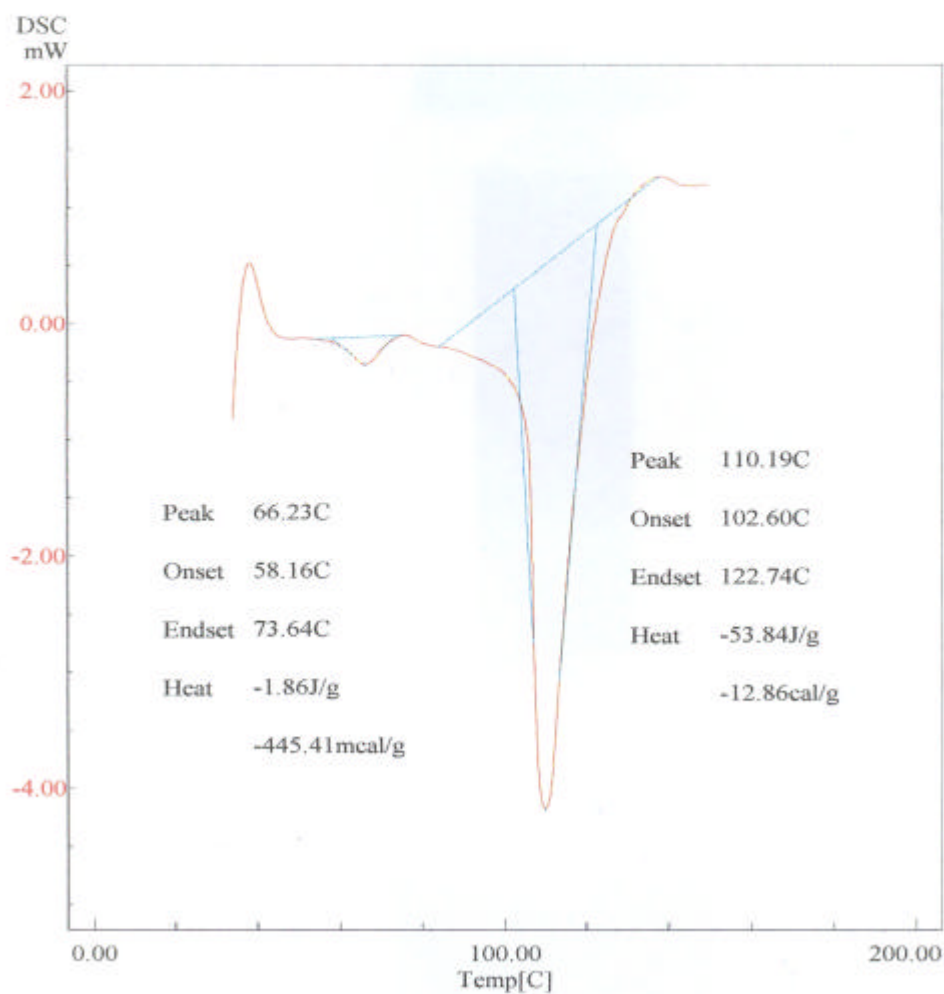


ANEXO B

DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA - ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

File Name: DWEPSMM.D00
 Detector Type: Shimadzu DSC-50
 Acquisition Date: 06/03/21
 Sample Name: WEPSMM
 Weight: 7,100[mg]
 Cell: Aluminum
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 50.00[ml/min]
 Operator: Marly

Temp Program
 Rate Hold Temp Hold Time
 [C/min] [C] [min]
 10.0 150.0 0.0

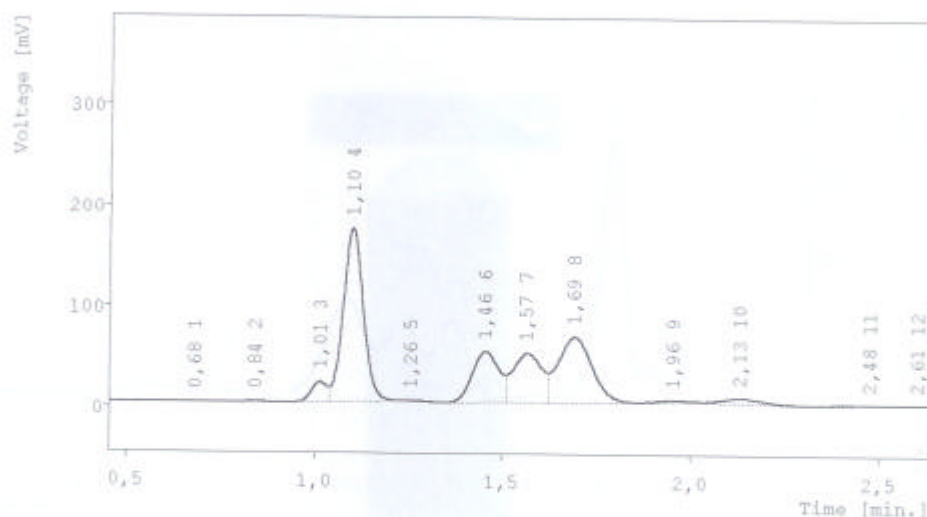


ANEXO C

DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE PENTANO INCORPORADO - CROMATOGRAFIA GASOSA

Wed, 29th Mar, 2006 12:09:04 3%-2 Page 1

Sample ID : Termotecnica Analyst : pentano
 Sample : UFSC
 ISTD Amount : 0
 Raw Data : 3%-2 Inj. Volume : 0,2
 Primary : 3%-2 From : Wed, 29th Mar, 2006 12:02:59
 Project : pentano Calibration : (none)
 Calibration Standard Style : report



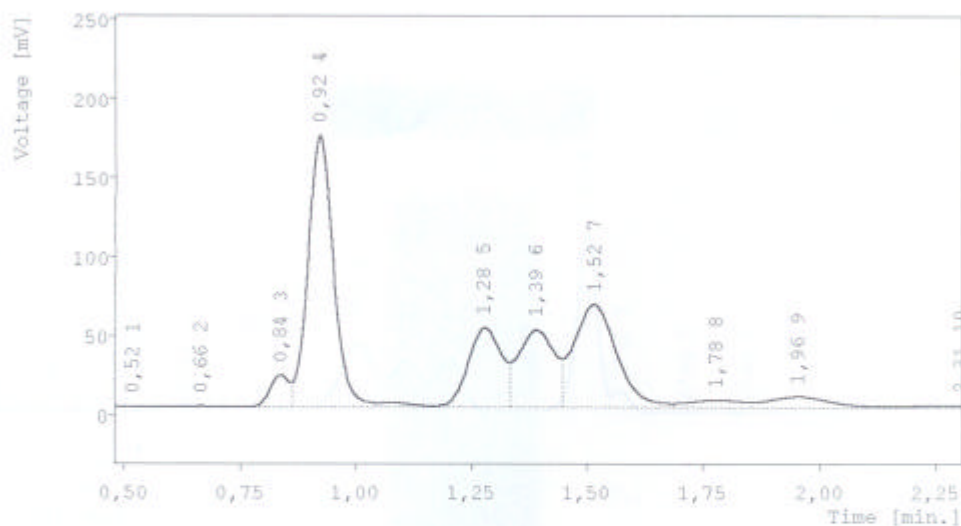
Result Table - Calculation Method Uncal

Peak No.	Reten. time	Area [mV.s]	Height [mV]	W05 [min.]	Area [%]	Height [%]
1	0,683	0,4036	0,108	0,073	0,001	0,007
2	0,840	1,4585	0,467	0,043	0,003	0,030
3	1,013	53,8108	19,907	0,050	0,108	1,261
4	1,100	642,6196	171,997	0,060	1,291	10,893
5	1,257	2,8162	0,783	0,060	0,006	0,050
6	1,457	246,7692	50,647	0,093	0,496	3,208
7	1,567	263,3164	48,856	0,113	0,529	3,094
8	1,693	411,4050	65,010	0,107	0,826	4,117
9	1,957	8,2390	1,613	0,090	0,017	0,102
10	2,133	31,5812	4,568	0,117	0,063	0,289
11	2,480	1,4758	0,223	0,093	0,003	0,014
12	2,607	3,2564	0,373	0,127	0,007	0,024
13	3,050	1,2250	0,120	0,183	0,002	0,008
14	4,197	48118,7658	1214,238	0,663	96,648	76,903
-	Total	49787,1426	1578,909			

* AMOSTRA COM 2,45% DE PENTANO.

Wed, 29th Mar, 2006 12:00:16 3%-1 Page 1

Sample ID : Termotecnica Analyst : pentano
 Sample : UFSC
 ISTD Amount: 0 Inj. Volume: 0,2
 Raw Data : 3%-1 From : Wed, 29th Mar, 2006 11:44:18
 Primary : 3%-1 Calibration : (none)
 Project : pentano Style : report
 Calibration Standard



Result Table - Calculation Method Uncal

Peak No.	Reten. time	Area [mV.s]	Height [mV]	W05 [min.]	Area [%]	Height [%]
1	0,517	0,6384	0,120	0,097	0,001	0,007
2	0,663	1,8451	0,501	0,050	0,004	0,031
3	0,837	58,0676	20,454	0,053	0,111	1,274
4	0,920	677,8090	172,597	0,060	1,291	10,754
5	1,277	253,7637	50,507	0,097	0,483	3,147
6	1,390	269,0191	49,355	0,113	0,513	3,075
7	1,517	433,3036	65,437	0,113	0,826	4,077
8	1,780	37,5770	4,496	0,170	0,072	0,280
9	1,957	63,6817	6,756	0,167	0,121	0,421
10	2,307	15,6038	1,454	0,220	0,030	0,091
11	2,430	19,5165	1,494	0,190	0,037	0,093
12	2,870	3,6044	0,255	0,237	0,007	0,016
13	4,017	50651,8257	1231,585	0,663	96,504	76,734
-	Total	52486,2555	1605,012			

*** AMOSTRA COM 2,62% DE PENTANO.**

Wed, 29th Mar, 2006 13:47:59

10%-1

Page 1

Sample ID : Termotecnica

Analyst : pentano

Sample : UFSC

ISTD Amount: 0

Inj. Volume: 0,2

Raw Data : 10%-1

From : Wed, 29th Mar, 2006 13:42:18

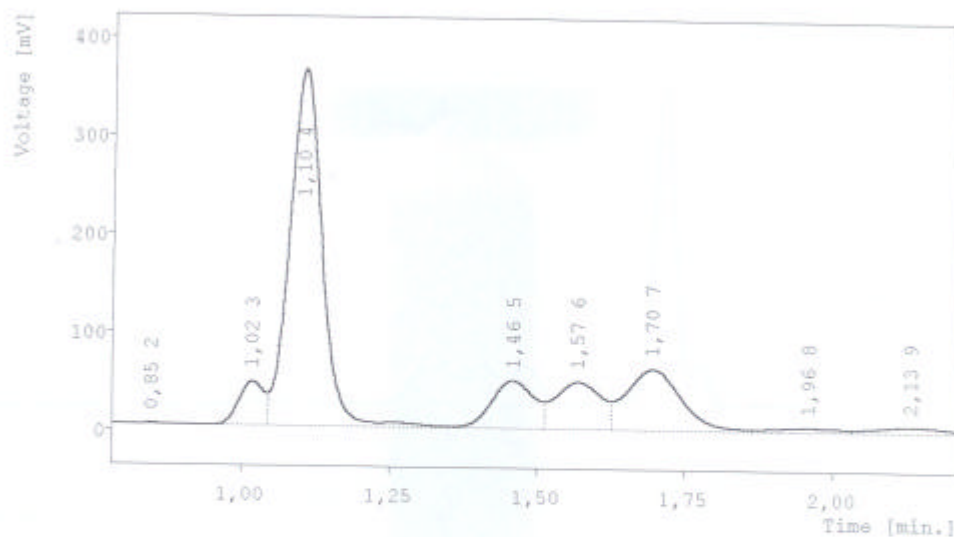
Primary : 10%-1

Calibration : (none)

Project : pentano

Style : report

Calibration Standard



Result Table - Calculation Method Uncal

Peak No.	Reten. time	Area [mV.s]	Height [mV]	W05 [min.]	Area [%]	Height [%]
1	0,697	0,7441	0,162	0,087	0,001	0,009
2	0,847	3,1908	0,894	0,047	0,006	0,050
3	1,017	127,8969	45,020	0,053	0,256	2,499
4	1,103	1395,1273	364,626	0,060	2,791	20,236
5	1,460	242,7571	48,786	0,093	0,486	2,708
6	1,570	261,5926	48,310	0,113	0,523	2,681
7	1,697	408,6366	62,369	0,113	0,817	3,461
8	1,960	34,1091	4,155	0,170	0,068	0,231
9	2,133	59,9358	6,396	0,157	0,120	0,355
10	2,483	14,7731	1,363	0,223	0,030	0,076
11	2,603	17,8039	1,402	0,183	0,036	0,078
12	3,053	3,2644	0,239	0,227	0,007	0,013
13	4,193	47417,5637	1218,105	0,650	94,859	67,603
-	Total	49987,3954	1801,826			

* AMOSTRA COM 5,74% DE PENTANO.